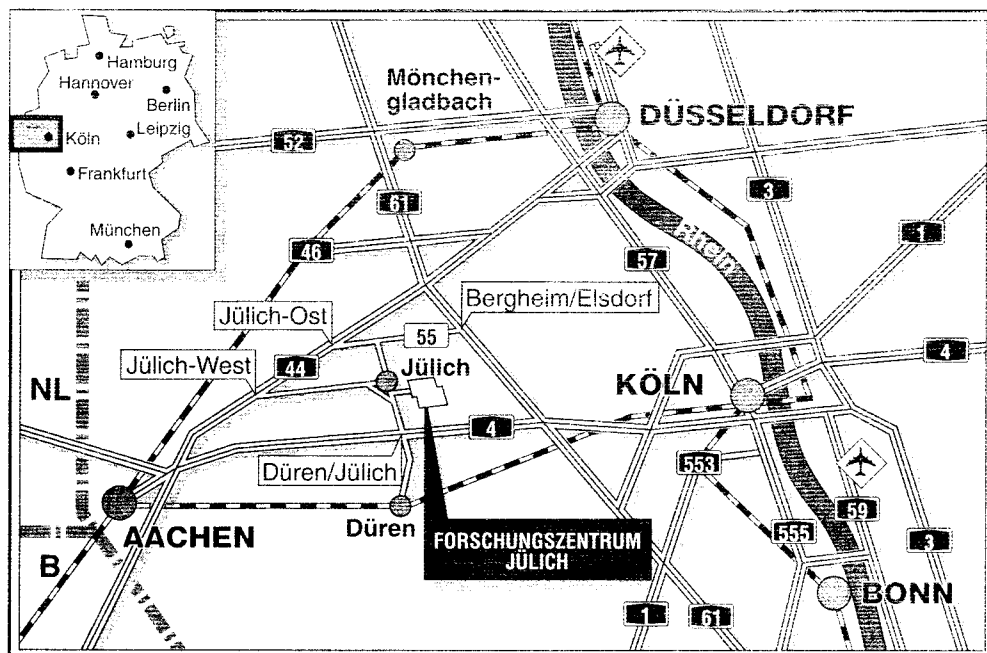




Institut für Festkörperforschung

***Helium in Metallen und sein Einfluß
auf deren mechanische Eigenschaften***

Herbert Schroeder



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3453

ISSN 0944-2952

Institut für Festkörperforschung Jül-3453

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

☎ 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · e-mail: zb-publikation@fz-juelich.de

Helium in Metallen und sein Einfluß auf deren mechanische Eigenschaften

Herbert Schroeder

Habilitationsschrift

Helium in Metallen und sein Einfluß auf deren mechanische Eigenschaften

Zusammenfassung

Helium in Metallen wird aus unterschiedlichen Gründen untersucht: Ein technisches Interesse rührt von der sog. "Heliumversprödung" her. Dies ist die vom Helium verursachte teilweise dramatische Reduzierung der Duktilität und der Standzeiten von Strukturmaterialien in fortgeschrittenen Spaltreaktoren. Ähnliche Effekte werden in künftigen Fusionsreaktoren und großen Teilchenbeschleunigern (z.B. Spallationsneutronenquellen) erwartet bzw. befürchtet. Andererseits hat das System Metall-Helium (oder andere Edelgase) wegen der besonderen Eigenschaften (z.B. ist es praktisch nicht löslich in Metallen) auch Interesse in der physikalischen Grundlagenforschung gefunden.

Diese Arbeit beschreibt den heutigen Stand des Wissens sowohl der physikalischen Eigenschaften der Helium-Ausscheidungen (sog. Heliumblasen) in Metallen als auch der Auswirkungen dieser Blasen auf die mechanischen Eigenschaften von Metallwerkstoffen. Dabei liegt der Schwerpunkt eindeutig nicht auf einer möglichst vollständigen Beschreibung des heutigen Wissens, sondern auf der Darstellung des Verständnisses der (physikalischen) Mechanismen der beobachteten Effekte.

Helium in metals and its influence on their mechanical properties

Abstract

Helium in metals is investigated for different reasons: most interesting for the materials technology is the so-called "helium embrittlement". This is the effect of the sometimes dramatically reduced ductility and lifetime of structural materials in advanced fission reactors induced by helium. Similar effects are expected or respectively feared in future fusion reactors or large (high flux) particle accelerators (e.g. spallation neutron sources). On the other hand the system helium-metal has also gained interest in basic physical science because of special properties (e.g. is practically insoluble in metals).

This work reviews the present knowledge of the physical properties of the helium precipitates (so-called helium bubbles) in metals as well as the effects of them on the mechanical properties of structural metals and alloys. It should be emphasized that this work more describes the present understanding of the underlying mechanisms of the observed effects than completely lists all the work done in the field.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Erzeugung von Helium in Metallen	4
2.1	Kernreaktionen	4
2.2	Implantation	8
2.3	Strahlenschäden	11
3	Physikalische Eigenschaften	15
3.1	Löslichkeit	15
3.2	Zustandsgleichung	16
3.3	Energien von Helium im Metall	17
3.4	Diffusion	19
3.4.1	Leerstellenmechanismus	20
3.4.2	Dissoziativer Mechanismus	21
4	Heliumblasen	23
4.1	Keimbildung	25
4.1.1	Theorie	26
4.1.2	Experimente	30
4.2	Vergrößerung	34
4.2.1	Modelle der Vergrößerung	35
4.2.2	Experimente zur Vergrößerung	40
5	Heliumversprödung	48
5.1	Modell des kritischen Radius	49
5.2	Instabiles Porenwachstum	52
5.3	Dauer der "Lebensabschnitte" einer Korngrenzenblase	53
5.4	Exp. Nachweis des kritischen Radius	55
5.5	Mechanische Eigenschaften - ein Überblick	59
5.5.1	Materialien	60
5.5.2	Vergleichender Überblick der Kriecheigenschaften	62
5.5.3	Temperaturabhängigkeit	71
5.5.4	Abhängigkeit von der Materialmikrostruktur	73

5.5.5	Heliumproduktionsratenabhängigkeit	77
6	Zusammenfassung	81

Abbildungsverzeichnis

1.1	Durch Heliumblasen perforierte Korngrenze in AISI 316 Edelstahl . . .	2
2.1	Wirkungsquerschnitt für (n,α) -Kernreaktionen für verschiedene Materialien	6
2.2	Wirkungsquerschnitt für (n,α) -Kernreaktionen mit d-T-Fusionsneutronen (14 MeV)	6
2.3	Projizierte Reichweite R eines α -Teilchens in Nickel	9
2.4	Abhängigkeit der Heliumkonzentration in Ni vom Abstand von der Oberfläche	9
2.5	Bildung von Frenkeldefekten (Leerstellen und Eigenzwischengitteratomen) durch Wechselwirkung eines schnellen Teilchens	12
2.6	Anzahl der gebildeten Frenkelpaare pro projizierter Wegstrecke eines α -Teilchens in Nickel	13
3.1	Abhängigkeit der Heliumdichte ρ_{He} vom Druck p_{He}	17
3.2	Abhängigkeit von $\exp(\mu_{\text{He}}/kT)$ vom Druck p_{He}	17
3.3	Energieverhältnisse von Helium in Metallen in verschiedenen Zuständen (schematisch)	18
3.4	Diffusionsmechanismen von Helium im Metallgitter	20
4.1	Zeitliche Entwicklung einer Blase	24
4.2	Arrheniusplot charakteristischer Blasenparameter in Ni nach Heißimplantation	31
4.3	Implantationsratenabhängigkeit von charakteristischen Blasenparametern in Ni nach Heißimplantation.	32
4.4	Arrheniusplot der auf die Produktionsrate P_{He} normierten Blasendichte C_B in Nickel und Stahl.	33
4.5	Schematische Darstellung des Vergrößerungsmechanismus bei Heliumblasen: Ostwald-Reifung.	36
4.6	Schematische Darstellung der Diffusionsmechanismen einer Heliumblase.	37
4.7	Theoretische Form der Heliumblasengrößenverteilung bei Vergrößerung	39
4.8	Schematische Darstellung der Invarianzen des mittleren Blasenradius.	39
4.9	Mittlerer Blasenradius in Abhängigkeit von der bei Raumtemperatur implantierten Heliumkonzentration für AISI 316 SS	41

4.10 Konventionelle Auftragung der in Abb. 4.9 gezeigten Daten	42
4.11 Mittlerer Blasenradius in Abhängigkeit der bei Raumtemperatur im- plantierten Heliumkonzentration für Fe-15Ni-15Cr	42
4.12 Konventionelle Auftragung der in Abb. 4.11 gezeigten Daten	43
4.13 Transmissionselektronenmikroskopische Abbildung von Heliumblasen in Nickel	45
4.14 Arrheniusplot des mittleren Blasenradius und der Blasendichte in Nickel aus Röntgenkleinwinkelstreuexperimenten	47
5.1 Heliumblase in einer Korngrenze (schematisch)	49
5.2 Normierte Freie Energiedifferenz in Abhängigkeit des normierten Hohl- raumradius	50
5.3 Kriechbruchzeit und -bruchdehnung von AISI 316 SS Edelstahl	56
5.4 Heliumkonzentrationsabhängigkeit von mittlerem Blasenradius und Bla- sendichten nach Heißimplantation	57
5.5 Abhängigkeit der Ermüdungszyklen bis zum Bruch von der Ermüdungs- frequenz für AISI 316 SS	59
5.6 Abhängigkeit der Bruchzeit t_R von der angelegten Spannung σ	63
5.7 Abhängigkeit der Bruchdehnungen ϵ_R von der angelegten Spannung σ .	64
5.8 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des typischen Verlaufs der Bruchfläche einer "In-Beam"-Testprobe	66
5.9 Relative Versprödung in "In-Beam"-Kriechversuchen an verschiedenen Materialien	69
5.10 Temperaturabhängigkeit der relativen Versprödung der Kriechbruchzei- ten in DIN 1.4970 s.c. Edelstahl	72
5.11 Abhängigkeit des mittleren Heliumblasenradius in Korngrenzen in DIN 1.4970 s.c. Edelstahl von der implantierten Heliumkonzentration	72
5.12 Vergleich des mittleren Heliumblasenradius in Korngrenzen nach "In- Beam"-Versuchen bei $T=873$ K in verschiedenen Materialien	75
5.13 Implantationsratenabhängigkeit der Bruchzeit und Bruchdehnung in Nach- implantations-Kriechversuchen in AISI 316 SS bei 1023 K	78
5.14 Übersichtskarte die bruchzeitbestimmenden Mechanismen für "In-Situ"- Kriechversuche	80

Tabellenverzeichnis

3.1	Typische Energien eines Heliumatoms in Nickel.	19
3.2	Effektive Aktivierungsenergien und Diffusionskoeffizienten für Heliumdiffusion	21
4.1	Vergleich der aus dem Experiment folgenden Wanderungsenergien $E_{V_{exp}}^M$ und Produktionsratenabhängigkeiten von C_B und \bar{r}_B mit den Literaturwerten und theoretischen Vorhersagen bei di-atomarer Nukleation. . .	29
4.2	Vergleich der aus dem Experiment folgenden Dissoziationsenergien $E_{He_{exp}}^{Diss}$ und Produktionsratenabhängigkeiten von C_B und \bar{r}_B mit den Literaturwerten und den theoretischen Vorhersagen bei multi-atomarer Nukleation.	30
4.3	Zeitabhängigkeit des mittleren Blasenradius \bar{r}_B für verschiedene Vergrößerungsmechanismen	38
5.1	Chemische Zusammensetzung der verwendeten Werkstoffe (in Gewichtsprozent)	61
5.2	Experimentelle Daten aller "In-Beam"-Kriechversuche.	70

Kapitel 1

Einleitung

Das Interesse an Helium in Metallen - einer sehr künstlichen "Verbindung", wie wir noch sehen werden - stammt aus der Kernreaktorindustrie. Seit mehr als 30 Jahren ist bekannt, daß Helium in Metallen (und natürlich auch in anderen Materialien) durch die bei der Kernspaltung entstehenden Neutronen über (n, α) -Kernreaktionen erzeugt wird und aufgrund seiner besonderen physikalischen Eigenschaften - praktisch unlöslich und chemisch inert - drastische negative Änderungen der mechanischen Eigenschaften von metallischen Werkstoffen verursachen kann, die sog. Heliumversprödung. Darunter versteht man die sehr starke Abnahme der guten Verformbarkeit bis zum Bruch, die normalerweise Metalle und Metallegierungen auszeichnet, schon bei Heliumkonzentrationen der Größenordnung 10^{-6} ($= 1 \text{ appm} = \text{atomic parts per million}$) durch Perforation der Korngrenzen durch Heliumgasausscheidungen (sog. Heliumblasen), die zum interkristallinen, vorzeitigen Spröbruch führt. Ein besonders plakatives Beispiel ist in Abb. 1.1. zu sehen. Dieser Effekt spielt bei den kommerziell zur Stromerzeugung eingesetzten Reaktortypen wegen der geringen schnellen Neutronenflüsse keine entscheidende Rolle. Für fortgeschrittene Kernspaltungsreaktoren wie "Schneller Brüter" oder Hochtemperaturreaktoren mit wesentlichen höheren Neutronenflüssen war die Heliumversprödung neben anderen Bestrahlungseffekten (Schwellen, bestrahlungsinduziertes Kriechen und Segregation bzw. Ausscheidungsbildung) Gegenstand intensiver Forschung großer Materialforschungs- und -entwicklungsprogramme. Über diese Arbeiten, beginnend in den 60er Jahren, sind in regelmäßigen Abständen Übersichtsartikel geschrieben worden [1, 2, 3]. Bedingt durch politische Beschlüsse nahm Ende der 70er Jahre weltweit das Interesse an der Entwicklung von fortgeschrittenen Spaltreaktoren deutlich ab und damit auch die Materialforschung auf diesem Gebiet.

Seitdem wurde sie in verringertem Maße getragen von der langfristig angelegten Entwicklung eines Fusionsreaktors. Wegen der bei der Fusion entstehenden sehr energiereichen Neutronen ($E_n^{\text{peak}}(\text{Fusion}) = 14 \text{ MeV}$ für Deuterium-Tritium-Fusion gegenüber $E_n^{\text{peak}}(\text{Spaltreaktoren}) \leq 1 \text{ MeV}$) sind die Kernreaktionen sehr viel häufiger. So ist auch die Heliumproduktionsrate um ein bis zwei Größenordnungen erhöht, so daß also gerade die Heliumversprödung der metallischen Komponenten der sog. "1. Wand" und

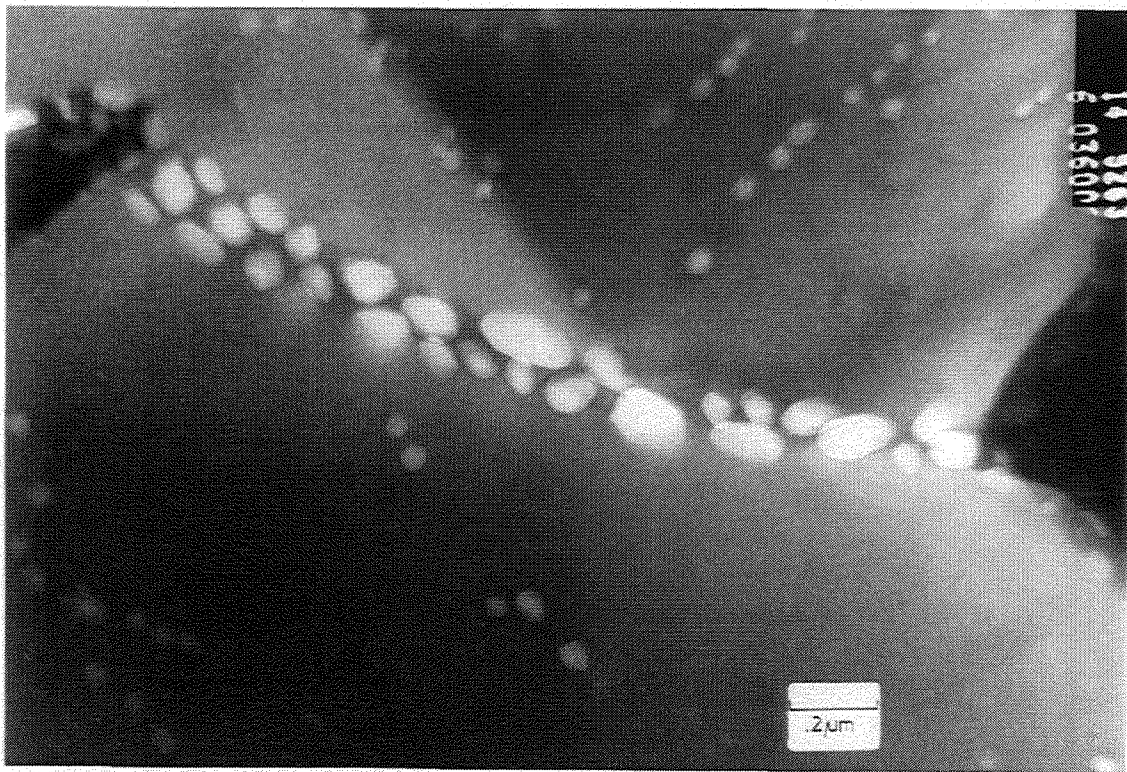


Abb. 1.1: *Durch Heliumblasen perforierte Korngrenze in AISI 316 Edelstahl. Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme nach "In-Beam"-Versuch bei 1023 K.*

des dahinterliegenden Blankets von großem Interesse ist, auch wenn gerade wegen der gefürchteten Heliumversprödung die heutigen Designkonzepte für einen Fusionsreaktor wesentlich niedrigere Arbeitstemperaturen als früher annehmen.

Neben der Materialforschung für zukünftige Fusionsreaktoren gibt es in weiteren Gebieten Interesse an dem System "Helium in Metallen": i) Physikalische Grundlagenforschung wegen der teilweise ungewöhnlichen Eigenschaften des Heliums (und anderer Edelgase) in Metallen. ii) Beim durch Sputtern oder Aufdampfen dünner Metallfilme kann es - teilweise gewollt - zu massivem Einbau von Edelgasen kommen, die dann aufgrund von Blasenbildung Probleme bereiten; ähnliches kann beim Sintern in einer Edelgasatmosphäre oder heißisostatisches Pressen ("Hippen") auftreten. iii) Noch höhere Erzeugungsraten an Transmutationsprodukten durch Kernreaktionen, also auch Helium, als in der Fusion treten in großen Beschleunigern auf, die als Spallationsquellen (das sind Neutronenquellen, die als Ersatz für Spaltreaktoren eingesetzt werden) oder zur Herstellung von Tritium für militärische Zwecke betrieben werden [4].

In dieser Arbeit sollen zuerst die Erzeugungsmechanismen von Helium in Metallen (Kapitel 2) und seine physikalischen Eigenschaften in Metallen (Kapitel 3) dargestellt werden. Kapitel 4 ist den Heliumgasausscheidungen (Heliumblasen) gewidmet, die die mikroskopische Ursache der Heliumversprödung sind. Der Hauptteil der Ar-

beit beschäftigt sich in Kapitel 5 mit der Heliumversprödung, wobei der Schwerpunkt weniger auf einem vollständigen Überblick aller Arbeiten liegt, sondern eindeutig auf Mechanismusstudien. Die Arbeit endet mit einem zusammenfassenden Ausblick.

Kapitel 2

Erzeugung von Helium in Metallen

Wie in der Einleitung schon erwähnt, ist das System Helium-Metall eine sehr "künstliche" Verbindung. Grund hierfür ist die sehr hohe Lösungsenthalpie, so daß die normalerweise angewandte Technik des Begasens (das Beladen des Metalls mit Gas bei hohen Temperaturen und Gasdrücken) bei Helium (und anderen Edelgasen) nur zu verschwindend kleinen atomar gelösten Heliumkonzentrationen ($c_{\text{He}} < 10^{-10}$) führt (s. auch Abschnitt 3.1). Allerdings gibt es andere Möglichkeiten, Helium in Metalle einzubringen, die - natürlich - eng mit den technischen Prozessen und Methoden verknüpft sind, für die die Verbindung Helium-Metall von Bedeutung ist: Zum ersten Kernreaktionen im Innern des Metalls, die mit einem α -Zerfall vonstatten gehen, z.B. bei Bestrahlung mit hochenergetischen (MeV/Nukleon) Teilchen, das sind Reaktorneutronen oder leichte Ionen aus Beschleunigern; zum zweiten durch direktes Beschießen mit Heliumkernen (α -Teilchen) aus Beschleunigern, das ist Implantieren; und zum dritten durch erzwungenen Einbau in wachsende Schichten (Sputtern) oder in sich schließende Hohlräume beim Sintern unter hohem (Helium)- Gasdruck (Heißisostatisches Pressen - "Hippen").

Die beiden zuerst genannten Möglichkeiten - Kernreaktionen und Implantieren - sollen im folgenden detailliert behandelt werden zusammen mit dem fast immer gleichzeitig auftretenden Strahlenschaden durch Verlagerungen, da sie die Grundlage für die in den nachfolgenden Kapiteln 4 und 5 beschriebenen Experimente sind, während der erzwungene Einbau in Schichten und Sinterkörpern über den Rahmen dieser Arbeit hinausgeht.

2.1 Kernreaktionen

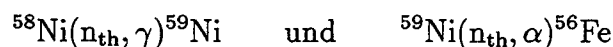
Es gibt zahllose Kernreaktionen, die unter Emission eines α -Teilchens ablaufen. Im Hinblick auf die Heliumerzeugung sind natürlich diejenigen Kernreaktionen am wichtigsten, die die höchsten Wirkungsquerschnitte $\sigma(x, \alpha)$ mit $x=n$ (Neutron), p (Proton), d (Deuteron), im entsprechenden Energiebereich haben. Dabei stammen die Neutronen (n) im wesentlichen aus Kernspaltungsreaktoren und in begrenztem Maße aus Se-

kundärreaktionen in Beschleunigern, während die leichten Ionen (p=Protonen, d=Deuteronen) nahezu ausschließlich aus Beschleunigern kommen. Schwere Teilchen haben keine praktische Bedeutung. Neben den durch Beschuß induzierten Kernreaktionen ist auch der Zerfall des Tritiums (T) in das leichte Heliumisotop ^3He ein wichtiger Erzeugungsmechanismus.

Für (n, α)-Prozesse wächst σ sehr stark mit der Neutronenenergie an bis in den Bereich oberhalb 10^7 eV, so daß i.a. nur Neutronen mit $E_n > 1$ MeV für die Heliumerzeugung wichtig sind (s. Abb. 2.1). Dies gilt für nahezu alle Elemente des Periodensystems. Aus Abb. 2.1 ist ebenfalls ersichtlich, daß sich das Maximum des Wirkungsquerschnitts für schnelle Neutronen, $\sigma(n_s, \alpha)$ mit wachsender Elementordnungsahl zu höheren Energien verschiebt. Neben den relativ kleinen Neutronenflüssen ist diese Energieabhängigkeit von $\sigma(n_s, \alpha)$ der Grund dafür, daß das Problem der Heliumproduktion und der daraus resultierenden Versprödungseffekte (s. Kapitel 5) bei den heute verwendeten Leichtwasserreaktoren ($E_n(\text{max}) \leq 1$ MeV) keine wesentliche Rolle spielt. Selbst bei fortgeschrittenen Reaktortypen, wie etwa beim Schnellen Brüter mit einem zu höheren Energien verschobenen Neutronenspektrum ($E_n(\text{peak}) \approx 1$ MeV) und mit wesentlich höheren Neutronenflüssen, ist die Heliumproduktionsrate P_{He} ziemlich klein verglichen mit der erwarteten Rate in einem zukünftigen Fusionsreaktor [5, z.B.]. Für die 14 MeV Neutronen aus der am einfachsten zu verwirklichende d-T-Fusionsreaktion sind Wirkungsquerschnitte für viele Materialien bestimmt worden, wie Abb. 2.2 zeigt [6]. Sie liegen bei leichten Elementen bei bis zu 1 barn und nehmen - allerdings mit starken Unterschieden in verschiedenen Isotopen - mit zunehmender Ordnungszahl ab bis auf etwa 1 mbarn bei schweren Elementen wie Gold oder Wolfram.

Neben der Heliumerzeugung mit schnellen Neutronen n_s spielen vor allem zwei andere Kernreaktionen mit thermischen Neutronen n_{th} ($E < 0.1$ eV) in der Materialforschung mit Helium eine sehr wesentliche Rolle:

- a) Die in zwei Stufen ablaufende Reaktion mit den Ni-Isotopen ^{58}Ni und ^{59}Ni :



mit Wirkungsquerschnitten von 4.8 bzw. 12 barn [6].

Diese Reaktion wird ausgenutzt, um in nickelhaltigen Materialien (z.B. in vielen im Reaktorbau eingesetzten Edelstählen) mit n-Bestrahlungen in Reaktoren mit gemischtem thermisch-schnellen Spektrum Fusionsreaktorbedingungen in bezug auf Heliumerzeugung und dem Verhältnis He/dpa (dpa = displacement per Atom, i.e. Strahlenschäden durch Verlagerungen (s. Kapitel 2.3)) zu simulieren [7]. Auch wurde durch gezielte Beimengung von diesen Nickelisotopen zu kleinen Testchargen von Edelstählen die Heliumproduktionsrate maßgeschneidert der in der Fusion erwarteten angepaßt ("isotope tailoring") [8].

- b) Die mit dem extrem hohen Wirkungsquerschnitt von 3840 barn ablaufende Reaktion von thermischen Neutronen mit dem Borisotop ^{10}B : $^{10}\text{B}(n_{\text{th}}, \alpha)^7\text{Li}$.

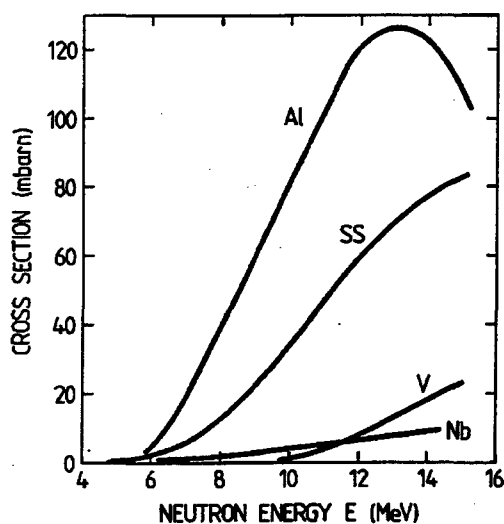


Abb. 2.1: Wirkungsquerschnitt für (n,α) -Kernreaktionen für verschiedene Materialien (SS = AISI 316 Edelstahl) in Abhängigkeit von der Neutronenenergie. (Aus [6].).

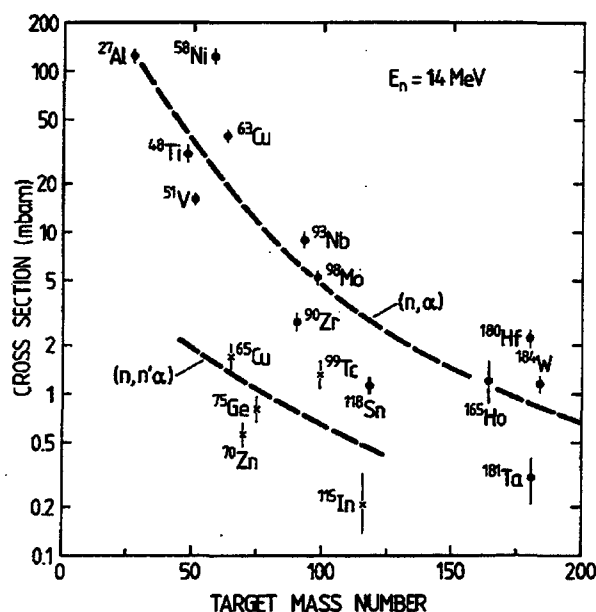


Abb. 2.2: Wirkungsquerschnitt für (n,α) -Kernreaktionen mit d - T -Fusionsneutronen (14 MeV) für verschiedene Isotope in Abhängigkeit von der Ordnungszahl. (Aus [6].).

Aufgrund dieser hohen Umwandlungsrate ist schon bei relativ kleinen Neutronendosen dieses Borisotop, das zu etwa 15% im natürlichen Bor vorkommt, vollständig in Helium umgewandelt. Bor wird als Duktilitätsförderer in kleinen Mengen ($<0,1\%$) vielen Stählen beigegeben, wobei es oft inhomogen im Werkstoff verteilt ist, da es sich bevorzugt in Korngrenzen und Korngrenzenausscheidungen anhäuft. Daher ist natürlich auch die aus der Kernreaktion mit Bor resultierende Heliumverteilung inhomogen. (Dies gilt auch für alle anderen Reaktionen mit Elementen, die inhomogen verteilt sind). Da jedoch die α -Teilchen aus den Kernreaktionen oft Rückstoßenergien im MeV Bereich haben und damit Reichweiten in den meisten Festkörpern von einigen μm erreichen, werden dadurch diese inhomogenen Heliumverteilungen stark abgeschwächt. Selbst für den in bezug auf Heliumversprödung (d.h. Korngrenzenperforation durch Heliumblasen) ungünstigsten Fall einer vollständigen Heliumerzeugung in den Korngrenzen (z.B. für ^{10}B) ist der Erhöhungsfaktor H gegenüber einer homogenen Heliumverteilung etwa $H \approx D/4R$ mit D =Korndurchmesser (typisch 20 -100 μm) und R =Reichweite der α -Teilchen (typisch 2 - 5 μm), d.h. $H \leq 10$. Tatsächlich sind in vielen borhaltigen Stählen Versprödungseffekte schon bei sehr kleinen He-Konzentrationen ($c_{\text{He}}^{\text{tot}} \leq 1 \text{ appm}$) gefunden worden [9, 10]. Vergleichende Messungen der Versprödung von Bor enthaltenden Stählen zwischen reaktorbestrahlten ($(n,\alpha) \rightarrow$ inhomogen) und implantierten (homogen (s. Kapitel 2.2)) Proben ha-

ben ergeben, daß die Versprödung bei den implantierten Proben erst bei einer etwa um den Faktor 10 höheren Heliumkonzentration einsetzt [10]. Ähnlich wie bei den Nickelisotopen wurde auch das Borisotop ^{10}B zur gezielten Erzeugung von Helium und dessen Einfluß auf die Versprödung verwendet [11].

Genauso wie Neutronen lösen auch andere energiereiche Teilchen Kernreaktionen aus, z.B. leichte Ionen wie Protonen (p) und Deuteronen (d), also (p, α) und (d, α). Da diese Ionen im Gegensatz zum Neutron positiv elektrisch geladen sind, müssen sie erst die Coulomb-Barriere des Kerns, der ebenfalls positiv geladen ist, überwinden. Diese Coulomb-Barriere liegt im Bereich von mehreren MeV/Nukleon, so daß Kernreaktionen i.a. nur durch hochenergetische Ionen ausgelöst werden. In diesem Energiebereich sind die Wirkungsquerschnitte σ für (p, α) und (d, α), z.B. mit einigen 100 mbarn für Al und ca. 100 mbarn für Ni ähnlich wie bei Neutronen. Die erreichbaren Heliumproduktionsraten können denen der Neutronen leicht angepaßt werden, da bei etwa gleichen Wirkungsquerschnitten die zur Verfügung stehenden Ionenflüsse aus Beschleunigern groß genug sind: 10^{14} Teilchen/cm²s, ein an der oberen Grenze liegender Neutronenfluß entspricht einer Teilchenstromdichte i_{Ion} von $16 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ von Protonen oder Deuteronen, die leicht z.B. mit kleinen Zyklotrons im entsprechenden Energiebereich (10-30 MeV) zu erreichen ist. So sind leichte Ionen ein durchaus geeignetes Werkzeug zur Simulation von Neutronen, speziell für Fusionsneutronen, beim Studium sowohl von Heliumeffekten als auch besonders von Strahlenschäden (s. Kapitel 2.3).

Mehrere gravierende Probleme haben aber ihren Einsatz zur Untersuchung von Heliumeffekten bisher in engen Grenzen gehalten: a) Durch die heliumerzeugenden Kernreaktionen werden die bestrahlten Materialien genauso wie bei Neutronenbestrahlung stark aktiviert, so daß zur Handhabung erheblicher Strahlenschutz Aufwand getrieben werden muß, obwohl die Zugänglichkeit an einen Beschleuniger im allgemeinen leichter ist als im Reaktor und damit die Versuche erheblich kostengünstiger sind. b) Bei gleichen Erzeugungsraten ist kein Zeitvorteil erzielbar. c) Durch die sehr starke Wechselwirkung, d.h. kleine Reichweiten, von geladenen Teilchen ist das mit leichten Ionen zu bestrahlende Volumen (d.h. die Zahl der Proben) sehr klein. d) Darüber hinaus sind einem Zeitraffereffekt durch erhöhte Erzeugungsraten bei durchaus möglichen erhöhten Ionenflüssen enge Grenzen gesetzt ($i_{\text{Ion}} \leq 100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), da wegen der hohen Volumenenergiedeposition (kleine Reichweiten) die bestrahlten Materialien nicht mehr zu kühlen wären und schmelzen würden.

Der letzte Abschnitt dieses Kapitels ist einem speziellen Heliumerzeugungsmechanismus gewidmet, nämlich dem Zerfall des instabilen Wasserstoffisotops Tritium ^3T in ^3He : $^3_1\text{T} \rightarrow ^3_2\text{He} + \beta + \bar{\nu} + 18,6 \text{ keV}$. Dieser Zerfall hat eine Halbwertszeit von 12,4 Jahren. Aus zwei Gründen ist dieser Mechanismus anders als die bisher geschilderten Kernreaktionen: a) Die Rückstoßenergie des Elektrons ist etwa 5,7 keV und die des $^3\text{He}^+$ ist etwa 1 eV. Diese Energien sind zu klein, um Strahlenschäden durch Verlagerungen zu erzeugen. b) Das Einbringen des Wasserstoffisotops ^3T kann auf konventionelle Art mittels Begasen des Metalls geschehen, da für die meisten Metalle die Wasserstofflöslichkeit

(und damit auch die für Tritium) erheblich höher ist als für Helium. Um etwa eine Heliumproduktionsrate von etwa 150 appm/Jahr zu erreichen, sind Tritiumkonzentrationen von einigen Promille im Metall nötig. Dies läßt sich z.B. für Edelstahl durch einen Druck von 1 kbar bei 473 K erreichen [12]. Da weder das Einbringen des Tritiumgases noch der Zerfall in ^3He Strahlenschäden verursacht, ist dies eine "sanfte" Methode der Heliumerzeugung, mit der sich große Volumina beladen lassen. Allerdings sind auch bei dieser Methode aufwendige Maßnahmen zum Strahlenschutz nötig. Eine andere "sanfte" Methode, die unterschwellige Implantation von Helium (s. Abschnitt 2.2), ist wegen der geringen Reichweite der Ionen ($\ll 1 \mu\text{m}$) für die meisten Untersuchungen nicht geeignet.

Um die Beladung mit Helium zu stoppen, muß das Metall von Tritium entgast werden. Dazu ist normalerweise ein Tempern bei höheren Temperaturen im Vakuum nötig. Diese Prozedur führt im allgemeinen zur Agglomeration von Helium in Blasen (s. Kapitel 4), so daß der Anfangszustand der Heliumblasenstruktur nicht mehr frei wählbar ist, was für einige Experimente, z.B. Messungen der mechanischen Eigenschaften, von Nachteil sein kann.

2.2 Implantation

Eine sehr einfache, dabei jedoch sehr effektive Methode, Helium in Metalle einzubringen, ist der direkte Einschuß mit Kernen der Heliumisotope ^3He und ^4He (α -Teilchen). Da diese Kerne geladen sind, lassen sie sich wie andere leichte Ionen elektrostatisch beschleunigen und stehen im Energiebereich von praktisch 0 bis mehrere 100 MeV mit mehr als ausreichenden Strömen zur Verfügung. Abb. 2.3 zeigt beispielhaft die Reichweite R von α -Teilchen in Ni in Abhängigkeit von ihrer Energie, zusammen mit der Standardabweichung σ der Reichweitenverteilung und der aufsummierten Anzahl der Atomverlagerungen N_d pro eingeschlossenem Heliumkern (s. auch Abschnitt 2.3). Im gezeigten Energiebereich ist die Reichweite R eine monoton ansteigende (nahezu lineare) Funktion der Energie mit einigen nm bei 1 keV und einigen 100 μm bei 100 MeV. Ähnlich verläuft die Reichweitenkurve bei anderen Materialien. Im gleichen Energiebereich variiert die Zahl der Verlagerungsdefekte/Heliumkern von einigen wenigen bis zu einigen 100. Diese Zahlen machen auch schon die Möglichkeiten und Grenzen der direkten Heliumplantation deutlich:

- a) Es ist praktisch unmöglich, α -Teilchen ohne Verlagerungsschäden zu implantieren. Die Grenzenergien für diese sog. sanfte Implantation liegen bei einigen 10 eV für leichte Elemente (z.B. Al, V, Ni) bis zu einigen 100 eV für schwere Elemente (z.B. W, Au) mit Reichweiten von einigen Angström bis einigen Nanometern, also sehr oberflächennahe [13].
- b) Selbst bei sehr hohen Energien ($E > 10 \text{ MeV}$) liegen die Implantationstiefen nur bei einigen 10 bis 100 μm . Für mikroskopische Untersuchungen wie Diffusion,

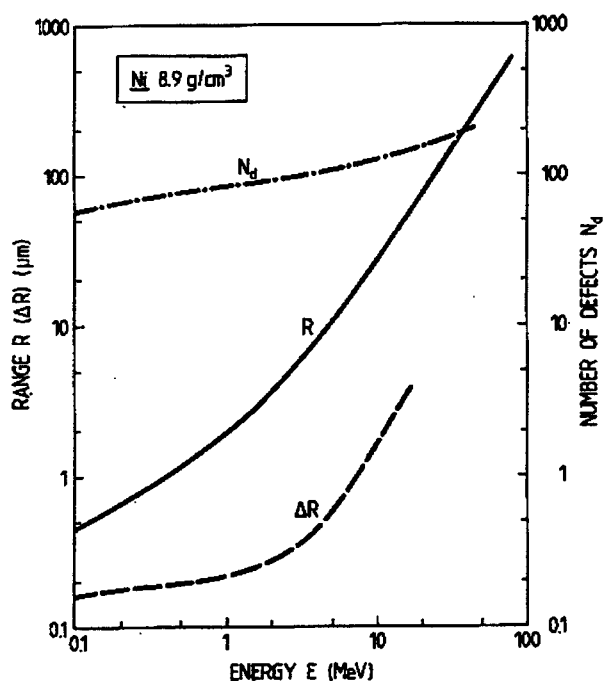


Abb. 2.3: Projizierte Reichweite R eines α -Teilchens in Nickel; Standardabweichung dieser Reichweitenverteilung σ und Anzahl der gebildeten Frenkeldefekte pro eingeschossenen α -Teilchen in Abhängigkeit von der Einschussenergie. (Aus [6].)

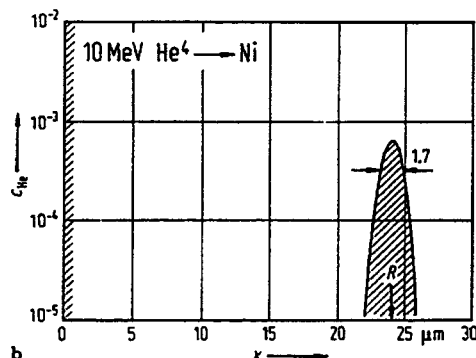


Abb. 2.4: Abhängigkeit der Heliumkonzentration in Ni vom Abstand von der Oberfläche, x , bei Implantation von $1 \cdot 10^{20}$ α -Teilchen/m² mit 10 MeV. R ist die entsprechende projizierte Rückweite aus Abb. 2.3. Die ebenfalls eingezeichnete Halbwertsbreite (1,7) (FWHM) entspricht $2.4 \cdot \sigma$. (Aus [6].)

Bildung und Vergrößerung von Heliumblasen etc. ist dies durchaus ausreichend, während es für mechanische Eigenschaften fraglich erscheint. Es konnte jedoch gezeigt werden [14, 15], daß unter bestimmten Vorbedingungen an die Mikrostruktur (z.B. Korngröße) auch mechanische Eigenschaften an Folienproben (Dicke z.B. 100 μm) untersucht werden konnten mit Ergebnissen, die repräsentativ für Vollmaterial sind.

Eine typische Reichweitenverteilung ist in Abb. 2.4 gezeigt für 10 MeV ^4He in Ni. Um nun Folienproben, die bis zur maximalen Reichweite $R(E_{\text{max}})$ der zur Verfügung stehenden α -Teilchen dick sein dürfen, homogen über ihre Dicke zu implantieren, muß man die Energie der zu implantierenden α -Teilchen von 0 bis E_{max} variieren. Dies geschieht durch Abbremsen in vorgelagerten sog. "Degradern", meist dünne Folien, deren Dicke entweder kontinuierlich (keilförmig) oder in Stufen zunimmt. Dieser Degradier wird dann periodisch durch den α -Teilchenstrahl gefahren. Durch Überlagerung der Reichweitenverteilungen erhält

man eine homogene bzw. quasi-homogene Heliumverteilung in der Probe. Unterschiedliche Strahlaufweitungen bei unterschiedlichen Energien (vor allem bei kleinen Energien beträchtlich), die zu unterschiedlichen Heliumkonzentrationen in den verschiedenen Implantationstiefen führen können, können durch unterschiedliche Zeiten für die jeweiligen Degraderdicken ausgeglichen werden. Die mittlere Heliumkonzentration $c_{\text{He}}^{\text{tot}}$ beträgt:

$$c_{\text{He}}^{\text{tot}} = \frac{N_{\text{He}}}{N_{\text{M}}} = \frac{A_{\text{M}} \cdot i_{\text{He}} \cdot t}{L \cdot \rho_{\text{M}} \cdot d_{\text{M}}} \quad [\text{Atom/Atom}] = P_{\text{He}} \cdot t \quad (2.1)$$

mit: N_{He} bzw. N_{M} = Anzahl der Heliumatome bzw. Metallatome im implantierten Volumen; A_{M} , ρ_{M} und d_{M} = Atomgewicht, Dichte und max. Implantationstiefe des Metalls; L = Lohschmidtzahl, i_{He} = Teilchenstromdichte der implantierten He-Ionen; t =Zeit.

- c) Einer der wesentlichen Gründe für die häufige Benutzung von direkter Implantation als Heliumerzeugungsmechanismus in Metallen ist der weite Bereich der möglichen Produktionsrate P_{He} : von der z.B. im Fusionsreaktor erwarteten Rate (ca. 150 appm He/(a.MW/m²) für Edelstahl als Material der 1. Wand) bis zu solchen, die um mehrere Größenordnungen höher liegen (z.B. 100 appm He/h). Dies macht das große Potential für Zeitraffereffekte für vom Heliumgehalt abhängige Eigenschaften deutlich.

Implantiert man α -Teilchen mit einer typischen Strahlstromdichte von 10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (das entspricht $i_{\text{He}} = 3,13 \cdot 10^{13}$ α -Teilchen / $\text{cm}^2 \cdot \text{s}$) in eine z.B. 100 μm dicke Ni-Folie (dazu benötigt man α -Teilchen mit einer Maximalenergie von etwa 22 MeV), so ist die Heliumerzeugungsrate $P_{\text{He}} = 3,4 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1} = 3,4 \cdot 10^{-2} \text{ appm/s}$ (appm = atomic part per million), also etwa 125 appm He/h und damit fast 4 Größenordnungen größer als in einem zukünftigen Fusionsreaktor erwartet wird. So kann man leicht in wenigen Stunden Konzentrationen implantieren, die z.B. für die gesamte Lebensdauer der metallischen 1. Wand eines Fusionsreaktors erwartet werden (bis zu einigen Tausend appm). Dies gilt auch noch für solche Materialien wie Beryllium, Carbide (z.B. B_4C , SiC , TiC) oder Graphit, die als Schutzschichten für die 1. Wand diskutiert werden und in denen die erwarteten Heliumerzeugungs-raten um bis zu einer Größenordnung höher sind als z.B. in Stahl.

- d) Bei Untersuchungen von Eigenschaften, bei denen die Heliumerzeugungsrate selbst die Ergebnisse beeinflusst (Rateneffekte, s. Abschnitt 5.5.5), ist bei der Verallgemeinerung oder Extrapolation der Daten Vorsicht geboten, da die Mechanismen geändert sein können. Beispiele hierfür findet man in sog. Mechanismuskarten ("mechanism maps"), die zuerst von Ashby [16] eingeführt wurden, so u.a. für die die Bruchzeit bestimmenden Deformationsmechanismen beim Kriechen (s. Abb. 5.14) [17]. Auch hier kann man aufgrund der großen Variationsmöglichkeit der Implantationsrate die Methode der direkten Implantation vorteilhaft benutzen.

- e) Aus Abbildung 2.3 geht hervor, daß für Implantationsenergien, die man zur Untersuchung mechanischer Eigenschaften braucht, d.h. $E_\alpha \geq 10$ MeV, die Anzahl der Atomverlagerungen pro implantierten α -Teilchen ca. 100 ist, also ca. 10^{-2} He-Atome/dpa oder 10^4 appm He/dpa. Dies ist - wie die Heliumerzeugungsrate P_{He} - ein Wert, der mehrere Größenordnungen über dem in der 1. Wand eines Fusionsreaktors erwarteten von etwa 15-20 appm He/dpa liegt. Diesen Wert könnte man bei Implantationen dadurch erreichen, indem man nur jedes fünfhunderste α -Teilchen implantiert, die anderen jedoch durch die zu implantierende Metallfolie schließt. Dies ist wegen der schwierigen Realisation des Degradier unpraktisch. Außerdem würde - ebenso wie bei einer periodischen Trennung von Implantation und Verlagerungsbeschuß - der Zeitraffereffekt zu einem großen Teil reduziert. Aus diesem Grunde wurden sogenannte Zwei-Strahl-Experimente (Dual-Beam) durchgeführt, d.h. man bestrahlt die gleiche Probe mit Strahlen aus 2 Beschleunigern, einmal zur He-Implantation, zum zweiten z.B. mit Protonen zur Atomverlagerung [18]. So konnte man selbst bei erhöhten Implantationsraten das He/dpa-Verhältnis anpassen.
- f) Ein gewisser Vorteil der direkten Heliumimplantation gegenüber allen anderen Heliumerzeugungsmechanismen ist die i.a. weitaus geringere Radioaktivität der Proben wegen der im gleichen Energiebereich wesentlich kleineren Wirkungsquerschnitte für Kernreaktionen, vor allem gegenüber Neutronenbestrahlungen, aber auch gegenüber den anderen leichten Ionen, da bei diesen Methoden ja gerade Kernreaktionen, die für die Radioaktivität verantwortlich sind, zur Erzeugung von Helium benutzt werden. Beim sog. Tritium-Trick sind die Proben nach der Entgasung ähnlich schwach radioaktiv wie nach einer gewissen Abklingzeit (Tage) beim Implantieren.

2.3 Strahlenschäden

Wie in den vorhergehenden Abschnitten erwähnt, sind mit nahezu allen besprochenen Heliumerzeugungsmechanismen auch Atomverlagerungen verbunden. Ausnahmen sind nur die sehr oberflächennahe unterschwellige Implantation sowie der Tritium-Zerfall.

Der durch Atomverlagerung entstehende Strahlenschaden im (Metall-) Gitter ist in Abb. 2.5 am Beispiel der n-Bestrahlung schematisch dargestellt: Das eingeschlossene Neutronen der Energie E stößt mit einem Wirtsgitteratom zusammen, überträgt dabei eine Energie T und fliegt mit einer verminderten Energie ($E-T$) weiter. Bei genügend hohem Energieübertrag auf das angestoßene Atom (das sogenannte "PKA" \equiv primary knock-on atom) stößt dieses ein Nachbaratom von seinem Gitterplatz und nimmt dessen Platz ein. Dieser Vorgang wiederholt sich solange, bis die Energie des stoßenden Atoms nicht mehr ausreicht, das angestoßene Atom von seinem Platz zu verdrängen. Damit endet diese sogenannte Ersetzungsstoßfolge mit dem Ergebnis, daß das zuletzt von seinem Gitterplatz gestoßene Atom keinen regulären Gitterplatz findet, also als

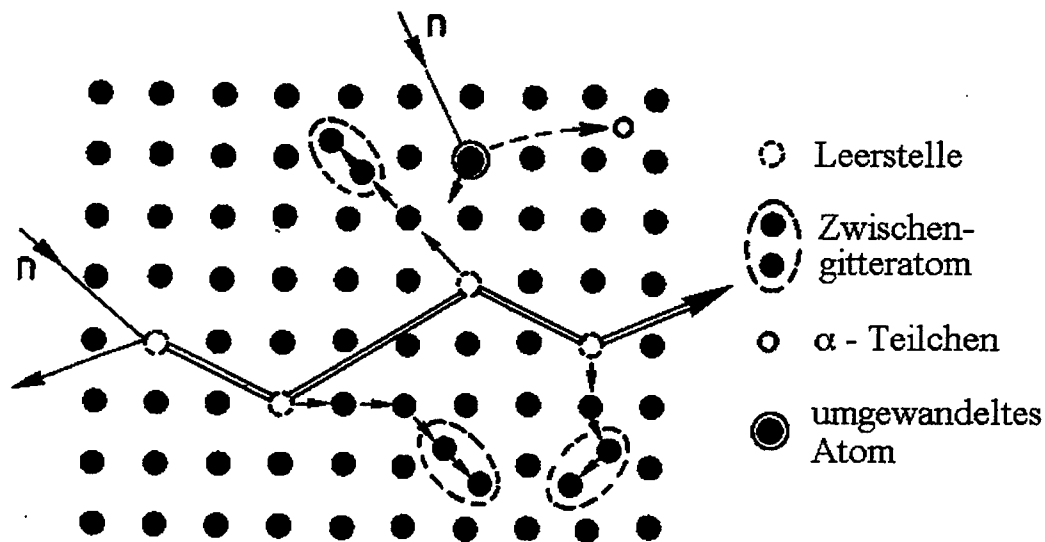


Abb. 2.5: Bildung von Frenkeldefekten (Leerstelle und Eigenzwischengitteratome) durch Wechselwirkung eines schnellen Teilchens (hier: n von links) mit Gitteratomen und durch Ersetzungsstoßfolgen. Oben rechts ist die Bildung eines Heliumkerns auf Zwischengitterposition durch (n,α) -Kernreaktion angedeutet (schematisch).

Zwischengitteratom (ZGA, engl. interstitial) im Gitter "eingequetscht" liegen bleibt. Zusätzlich entsteht ein nicht besetzter Gitterplatz, eine Leerstelle (LS, engl. vacancy), die vorher das PKA eingenommen hatte. Dieses Frenkelpaar (LS+ZGA) ist stabil, falls der Abstand der LS zum ZGA einen bestimmten kritischen Abstand r_F (= Rekombinationsradius) übersteigt bzw. falls die übertragene Energie T größer ist als eine Schwellenenergie T_d . T_d beträgt für Metalle einige 10 eV. Der kritische Abstand r_F (bzw. T_d) sind i.a. richtungsabhängig. Bevorzugte Richtungen für die Versetzungsstoßfolgen sind die dichtest gepackten Richtungen im Gitter.

Ist die übertragene Energie T wesentlich größer als T_d , so kann das PKA weitere Gitteratome so stark anstoßen, daß mehrere, räumlich korrelierte Ersetzungsstoßfolgen auftreten. Dann spricht man von Stoßkaskaden, deren Endstadium meist Defektagglomerate sind, z.B. Leerstellencluster im Zentrum der Kaskade, umgeben von einer Zone mit Zwischengitteratomen, anstelle von separierten, einzelnen Frenkelpaaren. Für die in dieser Arbeit beschriebenen α -Teilchen-Implantationen im Energiebereich bis etwa 25 MeV sind große Kaskaden jedoch wegen der kleinen Wirkungsquerschnitte für hohe Energieüberträge eher seltene Ereignisse, so daß im wesentlichen die Schädigung durch einzelne Frenkelpaare bzw. sehr kleine Kaskaden dominiert wird.

Zur quantitativen Beschreibung des Strahlenschadens wird häufig die Anzahl der Verlagerungen pro Wirtsgitteratom benutzt (engl.: displacement per atom, dpa). Eine Schädigung von 1 dpa bedeutet, daß im Mittel jedes Gitteratom einmal verlagert worden ist. Dies bedeutet jedoch nicht, daß das Gitter vollständig zerstört wäre, was durch

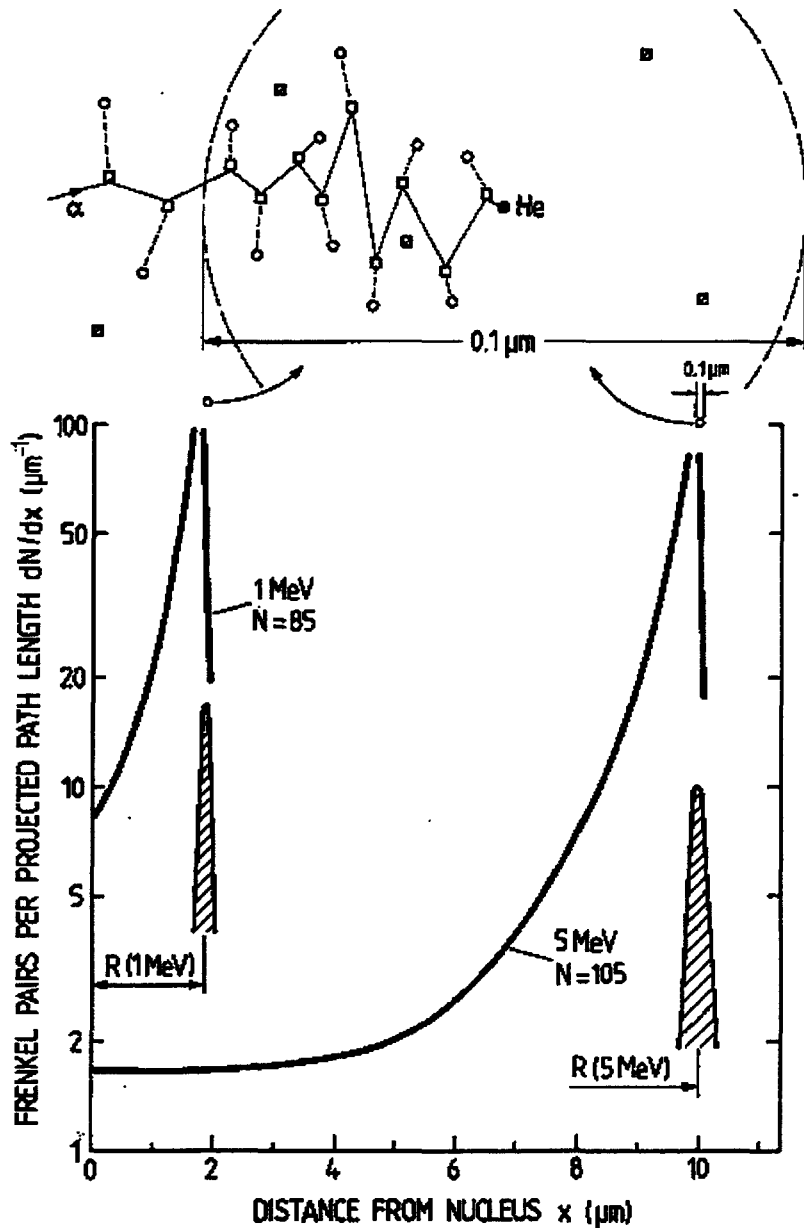


Abb. 2.6: Anzahl der gebildeten Frenkelpaare pro projizierter Wegstrecke, dN/dX , eines α -Teilchens in Nickel mit der angegebenen Energie (1 MeV, 5 MeV) in Abhängigkeit vom Abstand von der Oberfläche, X . Die schraffierten Bereiche geben die Reichweitenverteilung der α -Teilchen an. Aus den angegebenen Gesamtzahlen der Frenkelpaare ($E=1\text{ MeV}$: $N_d=85$; $E=5\text{ MeV}$: $N_d=95$) ersieht man die schwache Abhängigkeit von N_d von der Einschussenergie E , da - wie aus der differentiellen Kurve hervorgeht - die Schädigung dominant bei kleinen Energien in der unmittelbaren Umgebung der Reichweite R des α -Teilchens auftritt. Dies ist vergrößert für die letzten 100 nm herausgezeichnet (oben), wobei nur die Leerstelle angedeutet sind. (Aus [6].).

zwei Effekte verhindert wird: a) Bei fast allen Metallen sind ZGA und teilweise auch LS bei den üblichen Implantationstemperaturen ($T_{\text{imp}} \geq \text{Raumtemperatur}$) beweglich, d.h. sie können durch Diffusion Reaktionspartner finden, wobei unter Normalbedingungen (d.h. nicht zu hohe Senkendichten von Versetzungen, Grenzflächen, Haftstellen) das Ausheilen des Schadens, also die Reaktion $\text{LS} + \text{ZGA}$, die weitaus häufigste Reaktion ist. b) Selbst bei sehr tiefen Temperaturen (für ZGA die Temperatur des flüssigen Heliums, 4,2 K, und bei manchen Metallen (Blei, Gold ...) noch darunter), bei der die Beweglichkeit eingefroren ist, sind z.B. ZGA, die im sog. Rekombinationsvolumen um eine LS gebildet werden, instabil und heilen spontan aus. Dieses Rekombinationsvolumen sind größenordnungsmäßig 100 Atomvolumina, so daß die Frenkeldefektdichte zwangsläufig beschränkt bleibt.

In Abb. 2.6 ist für Nickel die Anzahl N der erzeugten Frenkelpaare pro zurückgelegter Strecke x , $\frac{dN}{dx}$, die bis zum Punkt x aufintegrierte Anzahl $N(x)$ und die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Reichweite von implantierten α -Teilchen mit der angegebenen Energie aufgetragen über der projizierten Eindringtiefe. Die Verlagerungsdichte $\frac{dN}{dx}$ nimmt stark mit zunehmender Eindringtiefe, d.h. mit abnehmender α -Teilchen Energie zu und hat in der Nähe der mittleren Reichweite R ihr Maximum. Also werden sehr viele Frenkeldefekte erzeugt in der Umgebung der Stelle, an der das implantierte α -Teilchen zur Ruhe kommt, so daß die Defektdichte in der Umgebung des α -Teilchens durch das Teilchen selbst erzeugt wird. Dies gilt auch für die durch Kernreaktionen erzeugten He-Kerne, da deren Anfangsenergie im Bereich MeV liegt. Ähnlich wie das ZGA ist auch ein He-Atom über Zwischengitterdiffusion schnell beweglich, d.h. mit niedriger Aktivierungsenergie (s. Abschnitt 3.4). Als substitutionelles Atom, d.h. es besetzt einen regulären Gitterplatz anstelle eines Gitteratoms, hat es jedoch eine starke Bindungsenergie zur Leerstelle. Aus diesen Ausführungen ist ersichtlich, daß ein implantiertes oder durch Kernreaktion erzeugtes He-Atom sich selbst eine Defektstruktur erzeugt, in der es sehr wahrscheinlich "gefangen" gehalten wird. Dies gilt auch noch, falls wie bei Reaktorbestrahlung zusätzliche Schädigung (LS und ZGA) durch Neutronen auftritt; diese Defektdichte ist bei realistischen Dosen aber wesentlich kleiner.

Kapitel 3

Physikalische Eigenschaften

In diesem Kapitel sollen einige wichtige physikalische Eigenschaften von Helium - inkorporiert in einem Metallgitter - besprochen werden. Diese atomistischen Eigenschaften wie Löslichkeit in Metallen, Bindungsenergien an Defekte, Diffusionsmechanismen bestimmen die Bildung und das Vergrößerungsverhalten von Heliumblasen (beschrieben in Kapitel 4) und damit auch die in Kapitel 5 aufgeführten Änderungen der mechanischen Eigenschaften.

3.1 Löslichkeit

Unter der Löslichkeit von Helium in einem Metall versteht man die Heliumkonzentration, die sich in einem Metall im thermodynamischen Gleichgewicht mit der das Metall umgebenden Heliumgasatomospäre mit Druck p_{He} und Temperatur T einstellt. Unter den gegebenen Bedingungen (p^{He} , $T=\text{const.}$) wird dieses Gleichgewicht durch die Gleichheit der chemischen Potentiale μ_{He} im Metall (m) und im Gaszustand (g) beschrieben:

$$\mu_{\text{He}}^{\text{m}} = \mu_{\text{He}}^{\text{g}}$$

Für ideales Gas erhält man [19]:

$$\mu_{\text{He}}^{\text{g,id.}} = kT \ln \left(\frac{p_{\text{He}}}{p_0} \right) \quad \text{mit} \quad p_0 = \frac{(2\pi m_{\text{He}})^{3/2} (kT)^{5/2}}{h^3}. \quad (3.1)$$

m_{He} ist die Masse eines Heliumatoms, k die Boltzmannkonstante und h das Planck'sche Wirkungsquantum.

In der Metallphase hängt das chemische Potential von der Zahl N der für das Helium zur Verfügung stehenden Plätze pro Gitteratom ab:

$$\mu_{\text{He}}^{\text{m}} = kT \cdot \ln(\hat{c}_{\text{He}}/N) + G_{\text{He}}^{\text{F}} \quad (3.2)$$

\hat{c}_{He} ist die Gleichgewichtskonzentration, G_{He}^{F} ist die freie Lösungsenthalpie ohne Konfigurationsentropie. Zum Beispiel ist für substitutionelle Lösung auf Leerstellenplätzen

$N_V=1$ (v =Leerstelle, engl.: vacancy), für interstitielle (I) auf einem Oktaederplatz für fcc-Struktur $N_I = 1$, für bcc-Struktur $N_I = 3$.

Gleichheit der chemischen Potentiale ergibt

$$\hat{c}_{\text{He}}^{\text{id}} = N \cdot \frac{p_{\text{He}}}{p_0} \cdot e^{-G_{\text{He}}^{\text{F}}/kT} \quad (3.3)$$

Ein Zahlenbeispiel für Nickel ($G_{\text{He}}^{\text{F}} \approx 3 \text{ eV}$) bei $T=1500 \text{ K}$ und $p_{\text{He}} = 10 \text{ GPa} = 100 \text{ kbar}$ ergibt für $N=1$: $c_{\text{He}} = 10^{-10} = 10^{-4} \text{ appm}$. Dies demonstriert die schon in der Einleitung erwähnte äußerst geringe Löslichkeit, die sich aufgrund der bekannten experimentellen Daten für alle Metalle verallgemeinern läßt [6].

3.2 Zustandsgleichung

Durch die in Kapitel 2 beschriebenen "erzwungenen" Erzeugungsmethoden von Helium in Metallen wird die thermodynamische (thermische) Löslichkeitsgrenze fast immer weit überschritten. Diese Übersättigung führt - eine gewisse Beweglichkeit der Heliumatome im Metall vorausgesetzt (s. folgende Abschnitte 3.3 und 3.4) - zur Ausscheidung von Heliumclustern, die ab einer gewissen Größe (etwa 50-100 He-Atome) gut als (kugelförmige) Heliumblase mit Radius r_B beschrieben werden können.

Aus der thermodynamischen Gleichgewichtsbedingung des Heliumgasdrucks \hat{p}_{He} in der Blase mit der umgebenden Metalloberfläche erhält man:

$$\hat{p}_{\text{He}} = 2\gamma/r_B \quad (3.4)$$

Mit Werten von 1-2 N/m für die spezifische freie Oberflächenenergie γ erhält man für kleine Blasen sehr hohe Gleichgewichtsdrücke, z.B. $\hat{p}_{\text{He}} = 8 \text{ GPa}$ für $\gamma=2 \text{ N/m}$ und $r_B=0.5 \text{ nm}$. Berechnet man daraus mit Hilfe der Zustandsgleichung für ideales Gas die Gasdichte $\rho_{\text{He}}^{\text{id}}$, so erhält man Werte, die vergleichbar oder größer sind als die Dichte von Metallen. Daraus kann man schließen, daß die ideale Gasgleichung und auch die Van-der-Waals-Gleichung für Helium unter diesen Bedingungen sehr schlechte Näherungen sind.

Stellt man die Zustandsgleichung eines Gases mit Hilfe des Kompressibilitätsfaktors z dar [20], so gilt:

$$z = \frac{\hat{p}_{\text{He}}}{\rho_{\text{He}} \cdot kT} \quad (3.5)$$

Für ideales Gas ist $z=1$, also mit Gl. 3.4

$$\rho_{\text{He}}^{\text{id}} = \frac{2\gamma}{kT \cdot r_B} = \frac{\hat{p}_{\text{He}}}{kT} \quad (3.6)$$

Diese Abhängigkeit ist für verschiedene Temperaturen in Abb. 3.1 aufgetragen. Für sehr hohe Drücke in kleinen Blasen wird die atomare Abstoßung wichtig und führt zu höheren Kompressibilitäten, die darüber hinaus dichteabhängig werden: $z(\rho_{\text{He}}) > 1$.

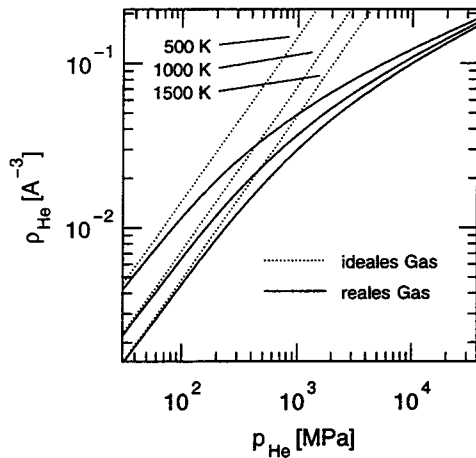


Abb. 3.1: Abhängigkeit der Heliumdichte ρ_{He} vom Druck p_{He} in den Blasen bei verschiedenen Temperaturen für ideales Gas und reales Gas nach der Zustandsgleichung von Trinkaus [20].

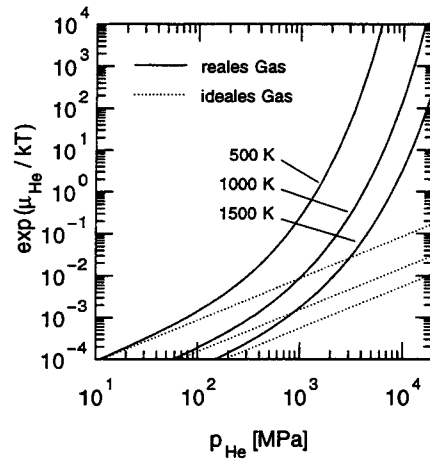


Abb. 3.2: Abhängigkeit von $\exp(\mu_{\text{He}}/kT)$ vom Druck p_{He} in den Blasen bei verschiedenen Temperaturen für ideales Gas und reales Gas nach der Zustandsgleichung von Trinkaus [20].

Für Helium und die schwereren Edelgase gibt es halbempirische, realistischere Zustandsgleichungen, die an experimentelle Daten [21] angepaßt sind. In Abb. 3.1 ist im Vergleich zum idealen Gas die Dichte-Druck-Relation nach der "realen" Gasgleichung von Trinkaus [20] abgebildet, die sehr gut die experimentellen Daten bis etwa 20 GPa beschreibt. In Abb. 3.2 sind einige Isothermen für den Ausdruck $\exp(\mu_{\text{He}}^g/kT)$ als Funktion des Drucks dargestellt, wieder im Vergleich zum idealen Gas [20]. Bei gegebener freier Lösungsenthalpie G_{He}^F kann man daraus die Gleichgewichtskonzentration \hat{c}_{He} des gelösten Heliums in der Metallmatrix bestimmen (s. Gl. 3.3). Aus den Abb. 3.1 und 3.2 erkennt man, daß die ideale Gasgleichung nur bis zu Drücken von etwa 100 MPa eine gute Beschreibung liefert. Dies entspricht für $\gamma = 2$ einen Heliumblasenradius $r_B \geq 50$ nm. Da für praktische alle realistischen Anwendungen (s. Kapitel 4 und 5) die Heliumblasen Größen von $r_B \leq 20$ nm haben, ist die Benutzung des einfachen idealen Gasgesetzes mit großen Fehlern verknüpft.

3.3 Energien von Helium im Metall

In Abb. 3.3 sind die wichtigsten Energien von Helium in Metallen schematisch dargestellt. Aus diesen Energiieverhältnissen ergeben sich die relativen Besetzungszahlen von im Metall gelösten Helium auf Zwischengitterplätzen (I=interstitiell) und Leerstellenplätzen (V=substitutionell) im thermodynamischen Gleichgewicht. Nach Gl. 3.3

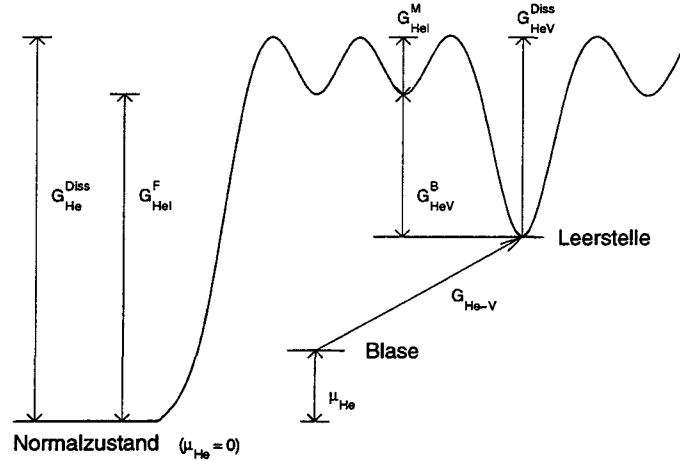


Abb. 3.3: *Energieverhältnisse von Helium in Metallen in verschiedenen Zuständen (schematisch)*

gilt (für $N=1$)

$$\hat{c}_{\text{HeI,HeV}} = \exp[(\mu_{\text{He}} - G_{\text{HeI,HeV}}^{\text{F}})/kT]. \quad (3.7)$$

Unter Berücksichtigung von

$$G_{\text{HeV}}^{\text{F}} = G_{\text{HeI}}^{\text{F}} - G_{\text{HeV}}^{\text{B}} + G_{\text{V}}^{\text{F}}, \quad (3.8)$$

wobei $G_{\text{HeI,HeV}}^{\text{F}}$ die freie Bildungsenthalpie von Helium auf Zwischengitterplätzen bzw. in Leerstellen, G_{V}^{F} die freie Bildungsenthalpie für eine Leerstelle selbst und $G_{\text{HeV}}^{\text{B}}$ die freie Bindungsenthalpie von Helium an eine Leerstelle sind, ergibt sich für das Besetzungsverhältnis

$$\frac{\hat{c}_{\text{HeI}}}{\hat{c}_{\text{HeV}}} = \exp [(G_{\text{V}}^{\text{F}} - G_{\text{HeV}}^{\text{B}})/kT]. \quad (3.9)$$

Im allgemeinen ist dieses Verhältnis sehr klein gegen 1, d.h. im thermodynamischen Gleichgewicht befindet sich nahezu alles Helium in Leerstellen. Für Nickel sind die entsprechenden Energien in Tabelle 3.1 aufgeführt. Viele der Werte stammen aus Computersimulationen, für andere sind experimentell gewonnene Daten aufgeführt.

Der Zusammenhang zwischen freier Enthalpie G und Energie E lautet $G=H-TS \approx E-TS$, da $H=E-pV \approx E$ gilt und der Druck im Metall normalerweise zu vernachlässigen ist. Ohne Berücksichtigung der Entropiebeiträge ergibt sich aus den für Nickel angegebenen Energiewerten (s. Tabelle 3.1) bei $T=1200$ K und $E_{\text{V}}^{\text{F}} - E_{\text{HeV}}^{\text{B}} \approx 1$ eV

$$\frac{\hat{c}_{\text{HeI}}}{\hat{c}_{\text{HeV}}} \approx e^{-10} \ll 1 \quad (3.10)$$

Tabelle 3.1: Typische Energien eines Heliumatoms in Nickel. Werte mit * sind experimentell ermittelt, alle anderen stammen aus Computersimulationen [6].

Art der Energie	Symbol	Größe in eV
Interstitielle Lösungsenergie	E_{HeI}^F	3.8
Substitutionelle Lösungsenergie	E_{HeV}^F	2.7
Bindungsenergie an Leerstelle	E_{HeV}^B	2.8
Dissoziationsenergie von Leerstelle	E_{HeV}^{Diss}	2.3*, 3.0
Interstitielle Wanderungsenergie	E_{HeI}^M	0.25*, 0.45
effektive Wanderungsenergie	E_{eff}^M	0.81*
Bildungsenergie einer Leerstelle	E_V^F	1.84*
Wanderungsenergie einer Leerstelle	E_V^M	1.04*
Wanderungsenergie eines Zwischengitteratoms	E_I^M	0.15*

3.4 Diffusion

Thermisch aktivierte Platzwechsellvorgänge in Festkörpern beschreibt man allgemein mit einer Diffusionskonstanten

$$D(T) = D_0 \exp(-H^M/kT) \approx D_0 \exp(-E^M/kT). \quad (3.11)$$

Dabei ist D_0 eine temperaturunabhängige Größe, die u.a. die Versuchsfrequenz und die Geometrie des Platzwechsellvorgangs berücksichtigt, während der Exponentialterm die sogenannte thermische Aktivierungsenthalpie H^M bzw. Aktivierungsenergie $E^M (\approx H^M)$ enthält. Für atomares Helium gibt es im Metallgitter drei Diffusionsmechanismen, die in Abb. 3.4 dargestellt sind und kurz beschrieben werden sollen.

- Die reine Zwischengitterdiffusion mit sehr kleiner Aktivierungsenergie ($\approx 0,2$ eV). Sie ist nur in sehr reinen (d.h. senkenfreien) Metallen bei so tiefen Temperaturen zu beobachten, daß auch die thermische Leerstellenkonzentration klein ist, da Leerstellen tiefe Senken für atomares Helium darstellen. Für Temperaturen oberhalb Raumtemperatur und vor allem unter Bestrahlungsbedingungen sind die beiden folgenden Mechanismen wichtiger:
- Einerseits die Diffusion von substitutionellem Helium mittels eines Leerstellenmechanismus wie bei der Selbstdiffusion, wobei das Heliumatom von seinem Platz in eine benachbarte Leerstelle springt.
- Eine andere Möglichkeit ist die sog. dissoziative Diffusion, bei der das substitutionelle Heliumatom die Leerstelle verläßt und solange als interstitielles Helium diffundiert, bis es wieder in eine Leerstelle fällt. Sie wird auch behinderte Zwischengitterdiffusion genannt. Unter Normalbedingungen müssen die Aktivierungsenergien thermisch aufgebracht werden.

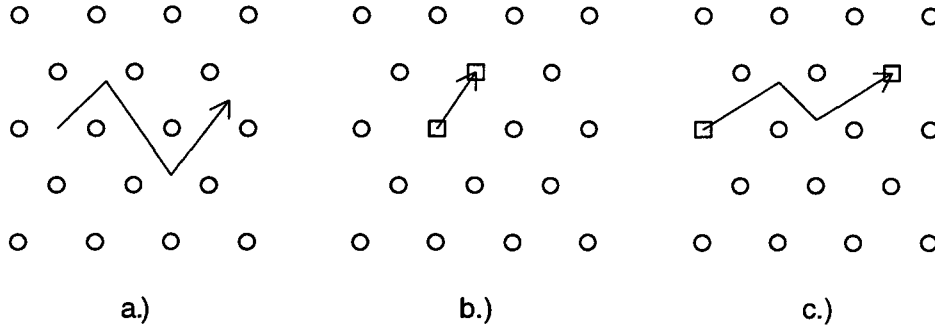


Abb. 3.4: Diffusionsmechanismen von Helium im Metallgitter: a) (Reine) Zwischengitterdiffusion; b) Diffusion über Leerstellenmechanismus; c) Dissoziative Diffusion (behinderte Zwischengitterdiffusion).

Unter Bestrahlungsbedingungen (wie. z.B. während der Heliumimplantation) können sich durch die Frenkeldefektproduktion die Konzentrationen von ZGA und LS stark ändern. Auch gibt es z.B. zusätzliche Dissoziationsmechanismen: Durch Rekombination eines ZGA mit einer von Helium besetzten Leerstelle wird das Heliumatom ins Zwischengitter befördert oder das Heliumatom wird durch direkte Verlagerung aus der Leerstelle geschossen. Diese Prozesse beeinflussen das Diffusionsverhalten und können durch Einführung einer effektiven Diffusionskonstanten [22, 23, 24]

$$D_{\text{He}}^{\text{eff}} = \frac{D_{\text{HeI}}c_{\text{HeI}} + D_{\text{HeV}}c_{\text{HeV}}}{c_{\text{HeI}} + c_{\text{HeV}}} \quad (3.12)$$

berücksichtigt werden, wobei c_{HeI} bzw. c_{HeV} die tatsächlichen Heliumkonzentrationen auf Zwischengitterplätzen bzw. Leerstellenplätzen sind, die von denen im thermischen Gleichgewicht $\hat{c}_{\text{HeI}}, \hat{c}_{\text{HeV}}$, (s. Gl. 3.7) z.B. aufgrund der Bestrahlung abweichen können. D_{HeI} und D_{HeV} sind die dazugehörigen Diffusionskoeffizienten, die einem Arrheniusgesetz wie Gl. 3.11 gehorchen.

In den folgenden Unterkapiteln sollen für den Leerstellen- bzw. den dissoziativen Diffusionsmechanismus unter den unterschiedlichen Bedingungen die effektiven Aktivierungsenergien $E_{\text{eff}}^{\text{M}} (\approx H_{\text{eff}}^{\text{M}})$ für Heliumatome angegeben werden. Sie sind in Tabelle 3.2 [26] zusammengefasst.

3.4.1 Leerstellenmechanismus

Die Ähnlichkeit des Leerstellenmechanismus mit der Selbstdiffusion legt für den effektiven Diffusionskoeffizienten eine ähnliche Abhängigkeit nahe [25]

$$D_{\text{He}}^{\text{eff}} \approx D_{\text{V}}c_{\text{V}}. \quad (3.13)$$

Tabelle 3.2: Effektive Aktivierungsenergien und Diffusionskoeffizienten für Heliumdiffusion in Extremfällen [22, 23, 25]. ψ und ϕ sind Konstanten.

Modus	Mechanismus	E_{eff}^M	D_{He}^{eff}
Interstitiell	Zwischengitterdiffusion	E_{HeI}^M	$D_{0HeI} e^{-E_{HeI}^M/kT}$
Dissoziativ	thermische		
	Aktivierung	$E_{HeV}^B + E_{HeI}^M - E_V^F$	$D_{0He} e^{-E_{eff}^M/kT}$
	Rekombination mit Zwischengitteratomen	E_V^M	D_V
	direkte Verlagerung (Senken)	E_V^M	ψD_V
	direkte Verlagerung (Rekombination)	$E_V^M/2$	$\phi(P_F D_V)^{1/2}$
Substitutionell	Leerstellendiffusion (thermisch)	$E_V^M + E_V^F$	$D_V c_V$
	Leerstellendiffusion (Bestrahlung)	$E_V^M/2$	$D_V c_V$

D_V ist der Leerstellendiffusionskoeffizient des Metalls:

$$D_V = D_0 \exp(-E_V^M/kT). \quad (3.14)$$

c_V ist die Leerstellenkonzentration. Im thermischen Gleichgewicht beträgt sie

$$\hat{c}_V = \exp(-G_V^F/kT). \quad (3.15)$$

Also gilt für die effektive Aktivierungsenergie dieses Prozesses:

$$E_{eff}^M = E_V^M + E_V^F. \quad (3.16)$$

Unter Bestrahlung ist die Leerstellenkonzentration im quasistationären Gleichgewicht durch die Frenkeldefektproduktionsrate p_F und deren Rekombinationsrate $R_F = 4\pi r_F D_I c_I (c_V + c_{HeV})/\Omega$ festgelegt. r_F ist der Rekombinationsradius (s. Abschnitt 2.3), Ω das Atomvolumen, D_I und c_I der Diffusionskoeffizient und die atomare Konzentration von Zwischengitteratomen. Im Mittel werden an Senken gleichviele ZGA und LS vernichtet, d.h. $D_I c_I = D_V (c_V - \hat{c}_V)$. Unter den Annahmen: $c_V \gg \hat{c}_V$ und $c_V \gg c_{HeV}$ gilt dann bei Bestrahlung: $c_V = (\Omega P_F / 4\pi r_F D_V)^{1/2}$ und damit für die effektive Aktivierungsenergie des Heliums:

$$E_{eff}^M = E_V^M/2. \quad (3.17)$$

3.4.2 Dissoziativer Mechanismus

Ohne Bestrahlung ist die für den Dissoziationsprozeß nötige Energie thermisch aufzubringen. Aus Abb. 3.3 und unter Berücksichtigung, daß bei der Dissoziation eine

Leerstelle gebildet wird, erhält man [22, 23]:

$$E_{\text{eff}}^{\text{M}} = E_{\text{HeV}}^{\text{B}} + E_{\text{HeI}}^{\text{M}} - E_{\text{V}}^{\text{F}} = E_{\text{HeV}}^{\text{Diss}} - E_{\text{V}}^{\text{F}}. \quad (3.18)$$

Bei Defektproduktion im Temperaturbereich größer $0,3 T_{\text{M}}$ (ab etwa dieser Temperatur sind Leerstellen beweglich) bis etwa $0,6 T_{\text{M}}$ (höhere Temperaturen sind nicht von Interesse, da die Festigkeit von Metallen und Legierungen rapide absinkt) überwiegen bei den üblichen Bestrahlungsbedingungen die dadurch erzeugten Leerstellen die thermisch gebildeten deutlich. Aus den Ratengleichungen erhält man im kinetischen Gleichgewicht [23]

$$\frac{c_{\text{HeI}}}{c_{\text{HeV}}} = \frac{D_{\text{ICl}}}{D_{\text{HeICV}}}. \quad (3.19)$$

Aus Gl. 3.12 folgt unter der Berücksichtigung $D_{\text{HeI}} \gg D_{\text{HeV}}$ und $c_{\text{HeV}} \gg c_{\text{HeI}}$ für die Diffusionskonstante

$$D_{\text{He}}^{\text{eff}} = D_{\text{HeI}} \cdot \frac{c_{\text{HeI}}}{c_{\text{HeV}}}. \quad (3.20)$$

Kombination der beiden letzten Gleichungen unter Berücksichtigung von $D_{\text{ICl}} \approx D_{\text{VCV}}$ liefert für den Diffusionskoeffizienten des dissoziativen Mechanismus unter Bestrahlung

$$D_{\text{He}}^{\text{eff}} \approx D_{\text{V}} \quad \text{und} \quad E_{\text{eff}}^{\text{M}} \approx E_{\text{V}}^{\text{M}}. \quad (3.21)$$

Kapitel 4

Heliumblasen

Heliumblasen, das sind Cluster oder Agglomerate von Leerstellen und Heliumatomen, sind die mikroskopische Ursache für die Heliumversprödung, d.h. die Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften bezüglich Verformbarkeit und Zeitstandsfestigkeit. Deshalb sollen ihre Eigenschaften wie Keimbildung sowie Wachstum und Vergrößerung unter den verschiedenen experimentellen Bedingungen in diesem Kapitel beschrieben werden. Zuerst werden die theoretischen Vorstellungen über die wesentlichen Mechanismen vorgestellt, danach werden beispielhaft solche experimentelle Arbeiten besprochen, die mit ihren Ergebnissen Aussagen für oder gegen bestimmte Mechanismen erlauben.

Um die Entwicklung einer Heliumblase darzustellen, hat Trinkaus [17, 23] vorgeschlagen, das "Leben" einer Heliumblase in voneinander getrennte Abschnitte einzuteilen, z.B. Keimbildung, verschiedene Wachstums- oder Vergrößerungsstufen. Diese - teilweise grobe - Vereinfachung ermöglicht eine sehr viel einfacherere Modellierung in den einzelnen Lebensabschnitten für charakteristische Blasenparameter wie Blasengrößenverteilung, mittlere Blasengröße \bar{r}_B und Blasendichte, C_B , die sich für Grenzfälle auch analytisch angeben lassen. In Abb. 4.1 sind die Entwicklungsstufen einer Heliumblase als Funktion der Zeit schematisch dargestellt. In Anlehnung an experimentell oft benutzte Versuchsabläufe ist es vorteilhaft, zwei Fälle zu unterscheiden: a) Nachbestrahlungsexperimente ohne Heliumnachlieferung während des Versuchs, d.h. die Versuche (z.B. Temperungen oder mechanische Tests) werden nach der Einbringung des Heliums (z.B. durch Reaktorbestrahlung oder Heliumimplantation) durchgeführt und b) sog. "In-pile"- oder "In-beam"-Experimente, bei denen Heliumbeladung und Testversuche gleichzeitig stattfinden.

Zu a) Nachbestrahlungsversuche (Abb. 4.1.a)

1. Keimbildungsstufe: Fand die Heliumeinbringung bei der gleichen Temperatur statt wie der durchzuführende Versuch, so ist die Keimbildung schon während der Heliumeinbringung abgeschlossen. Sie verläuft dann wie weiter unten unter b) beschrieben. War die Temperatur niedriger als etwa $0.3 T_m$, so wird die entstandene Blasenpopulation - sehr kleine, stabile Helium-Leerstellen-Cluster - während der Aufheizphase erste Vergrößerungsphasen durchlaufen. Diese können bei genügend

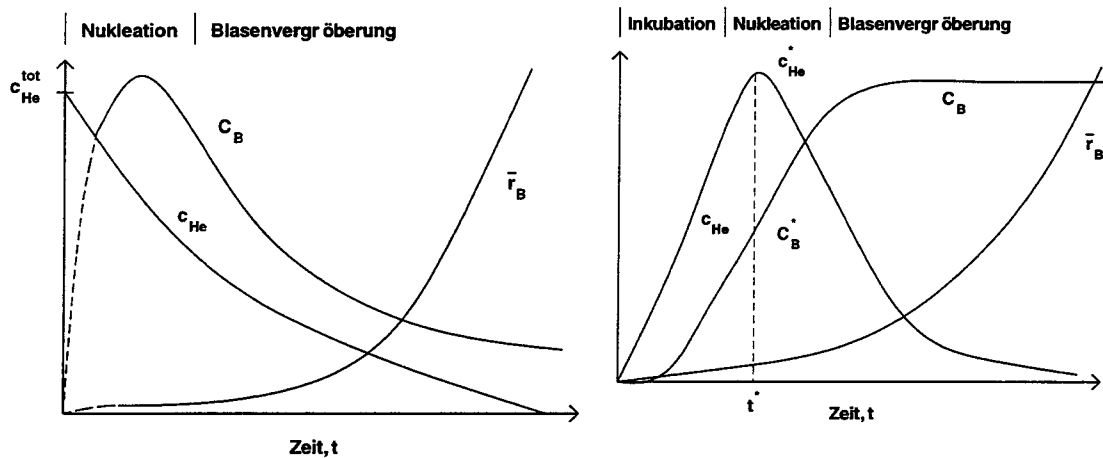


Abb. 4.1: Zeitliche Entwicklung einer Blase, charakterisiert durch die atomar gelöste Heliumkonzentration, c_{He} , die Blasendichte, C_B , und den mittleren Blasenradius, \bar{r}_B , für verschiedene experimentelle Situationen (schematisch): a) Kaltimplantation und (Nach-) Versuch bei erhöhten Temperaturen; b) Heißimplantation.

hoher Konzentration von im Gitter gelöstem Helium von etwas Nach-Nukleation begleitet sein. In den meisten Fällen fehlt jedoch die Nukleationsstufe bei Nachbestrahlungsexperimenten vollständig, d.h. die Blasenstruktur wird praktisch von den kleinsten He-LS-Clustern an durch Vergrößerungsmechanismen bestimmt! Für Korngrenzen und andere Grenzschichten (z.B. Matrix-Ausscheidung) kann es dagegen beträchtliche (Nach-) Nukleation geben, da sie als sehr tiefe Senken während des ganzen Experiments durch diffundierende Atome oder Blasen Helium nachgeliefert bekommen. Der Fluß in diese Grenzflächen ist von der Matrixsenkenstruktur (vor allem der Heliumblasen) in ihrer Nähe stark abhängig.

2. Vergrößerungsstufe: Diese Stufe ist typisch für Nachbestrahlungsexperimente. Die Blasenstruktur vergrößert, d.h. die mittlere Blasengröße wächst bei gleichzeitiger Abnahme der Blasendichte. Die zwei Vergrößerungsmechanismen, einerseits Wanderung von Heliumblasen als ganzes und Vereinigung von sich treffenden Blasen (engl.: migration and coalescence, MC), andererseits Ostwald Reifung (OR), das ist Wachstum von großen Blasen auf Kosten von kleineren durch Dissoziation und Wiedereinfang von Heliumatomen und Leerstellen, werden noch ausführlich vorgestellt. Für Auslagerungsversuche bleiben die Blasen in dieser "Lebensstufe". Bei mechanischen Tests gibt es noch weitere Abschnitte.
3. Wachstum durch Leerstellenkondensation: Unter effektiver Leerstellenübersättigung, verursacht z.B. durch eine anliegende Spannung, kann ein Übergang von stabilem Blasenwachstum (für das He-Atom und Leerstellen nötig sind) zu instabilem Porenwachstum (durch Leerstellenkondensation) auftreten. Charakteristisch für diese Poren (engl.: void) ist der weit unter dem Gleichgewichtsdruck

befindliche Heliumgasdruck.

4. Rißwachstum: Werden die instabil wachsenden Poren so groß, daß sie sich berühren und vereinigen können, entstehen Rißkeime, die wachsen können und so letztendlich zum Bruch führen.

zu b) "In-situ"- bzw. "In-beam"-Versuche oberhalb $0.3 T_M$ (auch ohne angelegte Spannung, das sind Hochtemperaturimplantationen) (Abb. 4.1b):

1. Inkubationsstufe: Zu Beginn eines Bestrahlungs- oder Implantationsversuchs baut sich die atomare Heliumkonzentration auf, ist aber noch zu niedrig, um eine erwähnenswerte Blasennukleation zu erlauben. Während dieser Zeit nehmen die Defektkonzentrationen (ZGA und LS) schon quasistationäre Werte an und ändern sich danach nur noch sehr langsam.
2. Keimbildungsstufe: Mit wachsender atomarer Heliumkonzentration, c_{He} , setzt die Keimbildung verstärkt ein. Sowohl c_{He} als auch die Keimbildungsrate erreichen ein Maximum, wenn der Verlust von Helium durch Bildung neuer Keime und durch Einfang in bereits vorhandene Cluster genauso groß ist wie durch die Produktion von Helium nachgeliefert wird. Danach fallen beide Größen ab, c_{He} nimmt einen von der Mikrostruktur und den Bestrahlungsbedingungen abhängigen, i.a. niedrigen Gleichgewichtswert an und die Keimbildung hört auf. Normalerweise sind sowohl Inkubation als auch Keimbildung sehr kurz.
3. Wachstumsstufe: Am Ende der Keimbildungsstufe wird praktisch alles nachgelieferte Helium von den bereits existierenden Blasen eingefangen, d.h. es erfolgt Blasenwachstum bei konstanter Blasendichte, getrieben durch das nachgelieferte Heliumgas. Gleichzeitig ablaufende Vergrößerung ist für den Mechanismus Ostwald-Reifung auszuschließen, da die stationäre Heliumkonzentration c_{He} i.a. größer ist als die Löslichkeit \hat{c}_{He} , so daß Heliumdissoziation von Blasen unterdrückt wird. Vergrößerung durch Wanderung und Vereinigung ist - vor allem bei kleinen und deswegen sehr beweglichen Blasen - nicht von vorneherein auszuschließen.
4. und 5. Die bei effektiver Leerstellenübersättigung daran anschließenden Abschnitte: Wachstum durch Leerstellenkondensation und Rißwachstum entsprechen den Stufen 3) und 4) unter a)!

4.1 Keimbildung

Die verschiedenen Keimbildungsmechanismen sind in einer Reihe von Veröffentlichungen sehr detailliert dargestellt worden [22, 27, 28]. Hier soll nur eine kurze Zusammenfassung gegeben werden und einige Experimente zu jedem Mechanismus angeführt werden. Grundsätzlich ist es sehr schwierig, etwas über Keimbildung experimentell zu erfahren, da Blasenkeime sehr kleine Helium-Leerstellen-Cluster sind ($r \leq 5 \text{ \AA}$), für die es kaum geeignete Meßverfahren gibt.

4.1.1 Theorie

Es ist nützlich, zwei Gebiete zu trennen: Einbringung des Heliums bei Temperaturen, bei denen Leerstellen i) unbeweglich sind (d.h. unterhalb der sog. Stufe III, z.B. bei Widerstandserholung) und ii) beweglich sind, also oberhalb Stufe III. Die Temperatur der Stufe III ist für viele Materialien mit der Schmelztemperatur T_M korreliert und liegt bei etwa $(0.25-0.3)T_M$.

i) Kalte Heliumimplantation

Bei dieser Art der Implantation entstehen i.a. sehr kleine He-LS-Agglomerate, als einfachster Typ ein substitutionelles Heliumatom. Sie sind unbeweglich und stabil. Die Leerstellen sind überwiegend eine Folge der durch Implantation bzw. bei Kernreaktionen induzierten Schädigung. Die Stabilität kann gestört werden durch die in Abschnitt 3 erwähnten erzwungenen Diffusionsmechanismen während gleichzeitiger Schädigung: Durch Rekombination eines ankommenden Eigenzwischengitteratoms mit der LS oder durch direkten Verlagerungsstoß des Heliums. Da für diesen Fall die bestrahlungsinduzierte LS-Konzentration fast immer die des Heliums überwiegt, wird das diffundierende Heliumatom eine neue LS finden oder sich einem bereits bestehenden He-LS-Cluster anschließen. Computerstimulationen haben ergeben, daß eine Einzelleerstelle mehrere Heliumatome binden kann [29, 30, 31].

Einen Sonderfall stellt die schädigungsfreie Einbringung von Helium durch Tritriumtrick oder unterschwellige Implantation (s. Kap. 2.1) dar. Helium wird im Zwischengitter eingebaut und kann dort auch Agglomerate bilden. Ab einer kritischen Clustergröße ist es wegen der großen Verzerrungsfelder energetisch günstiger, Frenkeldefekte und damit Leerstellen zu bilden durch Ausstoßen von einzelnen Eigenzwischengitteratomen [31] oder günstiger von Gruppen in Form von kleinen Versetzungsringen. Letzteres ist auch experimentell beobachtet worden [32, 33].

Steigert man nach beendigter Implantation die Temperatur, um z.B. einen mechanischen Test zu machen, wachsen die He-LS-Agglomerate im wesentlichen ohne erneute Nukleation zu bei der erhöhten Temperatur stabilen Heliumblasen durch Vergrößerungsmechanismen, die im Abschnitt 4.2 behandelt werden. Dadurch geht die Information über die Nukleationsparameter wie Dichte und Größenverteilung der Keime verloren [28]. Abweichend davon kann es - wie schon erwähnt - für Korngrenzen durch Heliumnachlieferung aus der umgebenden Matrix zu neuer Nukleation bei höheren Temperaturen kommen, die nach anderen, im folgenden beschriebenen, Mechanismen abläuft. Die Abhängigkeiten sind jedoch wegen der zeitabhängigen Heliumproduktionsrate geändert.

ii) Heiße Heliumimplantation

Für diesen Fall ist die Stabilität eines Blasenkeimes die entscheidende Größe [20]. Man kann zwischen zwei Extremfällen unterscheiden: a) Schon zwei Heliumatome bilden einen stabilen Keim. Diese sog. di-atomare Keimbildung sollte bei tiefen Temperaturen und hohen Heliumproduktionsraten am wahrscheinlichsten sein. b) Kleine

Heliumcluster haben bei hohen Temperaturen und geringer Heliumproduktionsrate eine sehr große Wahrscheinlichkeit, thermisch wieder zu zerfallen, ehe sie durch Einfang weitere Heliumatome stabilisiert werden. Dies bedeutet eine sog. multi-atomare Keimbildung.

Beide Mechanismen sind theoretisch ausführlich behandelt worden [17, 20, 34]. Ausgehend von der Gleichheit der Produktionsrate P_{He} und der Ausscheidungsrate von Helium zur Zeit des Nukleationspeaks, $t=t^*$ (mit Stern werden alle Größen zu dieser Zeit bezeichnet), erhält man Abschätzungen über die Blasendichte für lange Zeiten als Funktion der Parameter zur Zeit t^* .

$$P_{\text{He}} \approx 4\pi r_0 D_{\text{He}}^{\text{eff}} c_{\text{He}}^* C_{\text{B}}^* \quad (4.1)$$

Hierbei ist eine eventuelle Beweglichkeit der Blasenkeime unberücksichtigt geblieben. r_0 (≤ 1 nm) ist der mittlere Einfangradius für weitere Heliumatome und C_{B}^* die Dichte der Blasenkeime, c_{He}^* die atomar gelöste Heliumkonzentration zur Zeit t^* .

a) Für di-atomare Keimbildung, für die $C_{\text{B}}^* = c_{\text{He}}^*/\Omega$ zur Zeit t^* gilt, erhält man unter der Annahme, daß für große Zeiten (nahezu) alles Helium in Blasen ausgeschieden ist, die asymptotische Blasendichte

$$C_{\text{B}}(t \gg t^*) = 2C_{\text{B}}^* \left[1 + \frac{4\pi\gamma r_0^2}{3kT} \ln \frac{t}{2t^*} \right]^{1/2} \quad (4.2)$$

Diese Gleichung stellt, wie Trinkaus gezeigt hat [17], gerade den Grenzfall zwischen kontinuierlicher Keimbildung und stark ausgeprägter Stoßkeimbildung (z.B. bei multi-atomarer Keimbildung, s.u.) dar. Vernachlässigt man den sehr langsam veränderlichen logarithmischen Zeitterm in der Wurzel, so ist die asymptotische Blasendichte praktisch durch $2C_{\text{B}}^*$ festgelegt. Für den mittleren Heliumblasenradius \bar{r}_{B} erhält man dann unter Annahme idealen Gasverhaltens die für eine konstante Blasendichte erwartete $t^{1/2}$ -Abhängigkeit:

$$\bar{r}_{\text{B}} = \left(\frac{3kTP_{\text{He}}}{8\pi\gamma\Omega C_{\text{B}}} \cdot t \right)^{1/2} = \left(\frac{3kT \cdot c_{\text{He}}^{\text{tot}}}{8\pi\gamma\Omega C_{\text{B}}} \right)^{1/2} \quad (4.3)$$

$c_{\text{He}}^{\text{tot}} = P_{\text{He}} \cdot t$ ist die total erzeugte Heliumkonzentration. Aus den Gl. 4.1 und 4.2 für C_{B}^* ersieht man, daß die di-atomare Blasendichte diffusionskontrolliert ist mit einer Aktivierungsenergie

$$E_{\text{C}_{\text{B}}}^{\text{act}} = -E_{\text{eff}}^{\text{M}}/2 \quad (4.4)$$

b) Für die multi-atomare Keimbildung kann man Gl. 4.1 ebenfalls verwenden, falls r_0 durch den kritischen Clusterradius r_{kr} ersetzt wird. Oberhalb r_{kr} ist der Keim stabil. Keimbildung tritt dann nur auf, falls die Heliumkonzentration c_{He} einen kritischen Wert $\hat{c}_{\text{He}}^{\text{kr}}$ überschreitet, die als thermische Gleichgewichtskonzentration bei Anwesenheit von Clustern der Größe r_{kr} angesehen werden kann, also mit Gl. 3.3

$$\hat{c}_{\text{He}}^{\text{kr}} = \exp [(\mu_{\text{He}}^{\text{kr}} - G_{\text{He}}^{\text{F}}/kT)] \quad (4.5)$$

Da bei multi-atomarer Keimbildung der Keimbildungspeak extrem kurz und nahezu symmetrisch ist, folgt für die asymptotische Blasendichte:

$$C_B = 2C_B^* = \frac{P_{\text{He}}}{2\pi r_{\text{kr}} D_{\text{He}}^{\text{eff}} \cdot \hat{c}_{\text{He}}^{\text{kr}}} \quad (4.6)$$

Also ist die multi-atomare Keimbildung dissoziationskontrolliert mit einer Aktivierungsenergie von C_B von

$$E_{C_B}^{\text{act}} = -E_{\text{He}}^{\text{Diss}} = -(E_{\text{He}}^{\text{B}} + E_{\text{He}}^{\text{M}}) \quad (4.7)$$

Für den mittleren Blasenradius folgt dann unter Verwendung des idealen Gasgesetzes

$$\bar{r}_B = \left[\frac{3kT c_{\text{He}}^{\text{tot}} r_{\text{kr}} \cdot D_{\text{He}}^{\text{eff}} \cdot \hat{c}_{\text{He}}^{\text{kr}}}{4\gamma\Omega P_{\text{He}}} \right]^{1/2} = \left[\frac{3kT \cdot r_{\text{kr}} \cdot D_{\text{He}}^{\text{eff}} \cdot \hat{c}_{\text{He}}^{\text{kr}}}{4\gamma\Omega} t \right]^{1/2} \quad (4.8)$$

In den Tabellen 4.1 und 4.2 sind für die in Frage kommenden Mechanismen die Abhängigkeiten der Blasendichte C_B und des mittleren Heliumblasenradius \bar{r}_B von der effektiven Diffusionskonstanten und der Heliumproduktionsrate und die dazugehörigen effektiven Aktivierungsenergien für die Grenzfälle ideales Gas und konstante Gasdichte dargestellt [26]. Bei konkurrierenden operativen Mechanismen wird jeweils derjenige beobachtet werden, der zur geringeren Blasendichte führt.

Die Keimbildung von Heliumblasen in Flächen, die wie Korngrenzen und Grenzflächen (z.B. Matrix-Ausscheidung) tiefe Senken für Helium darstellen, läuft nach den gleichen Mechanismen ab mit einem wichtigen Unterschied. Die Heliumproduktionsrate in diesen Grenzflächen ist zeitabhängig, auch bei konstanter Produktionsrate, P_{He} , da sie durch den Fluß von Helium aus der Matrix in die Grenzfläche, J_{He} , bestimmt wird. Ist J_{He} bekannt, braucht man in den Gleichungen 4.6 und 4.8 nur die Diffusionskonstanten durch die Grenzflächendiffusionskonstante und P_{He} durch J_{He} zu ersetzen und kennt dann die Blasendichte und Größe der Grenzflächenblasen.

Im allgemeinen ist dieser Fluß stark von der Senkenstruktur in der Matrix, vor allem in unmittelbarer Nähe der Grenzfläche, abhängig. In vielen Fällen ist diese Senkenstruktur durch die Matrixheliumblasen dominiert. In der Nähe der Grenzflächen sind diese wiederum auch von der Blasenstruktur und der Heliumkonzentration in der Grenzfläche wegen der bestehenden Gleichgewichte abhängig, so daß die Berechnung von $J_{\text{He}}(t)$ durch diese komplizierten Abhängigkeiten sehr erschwert wird. Trinkaus [17] hat für verschiedene Fälle (di-atomare und multi-atomare Keimbildung sowohl in der Matrix als auch in der Grenzfläche) die Abhängigkeiten für C_B^{KG} und \bar{r}_B^{KG} von $D_{\text{He}}^{\text{eff}}$, P_{He} und t berechnet. Wie in der Matrix ist die Temperaturabhängigkeit das wichtigste Unterscheidungsmerkmal: Für di-atomare Keimbildung ist die effektive Aktivierungsenergie ein bestimmter Bruchteil der Heliumdiffusionsenergie, während für multi-atomare

Tabelle 4.1: Vergleich der aus dem Experiment folgenden Wanderungsenergien $E_{V_{exp}}^M$ und Produktionsratenabhängigkeiten von C_B und \bar{r}_B mit den Literaturwerten und theoretischen Vorhersagen bei di-atomarer Nukleation.

Di-atomare Nukleation				
\propto	(a) ideales Gas, Gleichgewichtsblasen		(b) konstante Gasdichte	
	C_B $(D_{He}^{eff-1} P_{He})^{1/2}$	\bar{r}_B $(D_{He}^{eff} P_{He}^{-1})^{1/4}$	C_B $(D_{He}^{eff-1} P_{He})^{3/7}$	\bar{r}_B $(D_{He}^{eff} P_{He}^{-1})^{1/7}$
Leerstellenmechanismus: $D_{He}^{eff} = D_V c_V$ $c_V \propto (P_{He}/D_V)^{1/2}$				
$\Rightarrow \propto$	$D_V^{-1/4}$	$D_V^{1/8}$	$D_V^{-3/14}$	$D_V^{1/14}$
\Rightarrow	$E_{C_B}^{act} = -\frac{E_V^M}{4}$	$E_{\bar{r}_B}^{act} = \frac{E_V^M}{8}$	$E_{C_B}^{act} = -\frac{3E_V^M}{14}$	$E_{\bar{r}_B}^{act} = \frac{E_V^M}{14}$
	\Downarrow	\Downarrow	\Downarrow	\Downarrow
$E_{V_{exp}}^M =$	1.80 eV	1.28 eV	2.10 eV	2.24 eV
$E_{V_{lit}}^M =$	1.04 eV			
\propto	C_B $P_{He}^{1/4}$	\bar{r}_B $P_{He}^{-1/8}$	C_B $P_{He}^{3/14}$	\bar{r}_B $P_{He}^{-1/14}$
Exp.	$P_{He}^{0.25}$	$P_{He}^{-0.14}$	$P_{He}^{0.25}$	$P_{He}^{-0.14}$
Rekombinationsmechanismus: $D_{He}^{eff} = D_V$ $D_V = \exp(-E_V^M/kT)$				
$\Rightarrow \propto$	$D_V^{-1/2}$	$D_V^{1/4}$	$D_V^{-3/7}$	$D_V^{1/7}$
\Rightarrow	$E_{C_B}^{act} = -\frac{E_V^M}{2}$	$E_{\bar{r}_B}^{act} = \frac{E_V^M}{4}$	$E_{C_B}^{act} = -\frac{3E_V^M}{7}$	$E_{\bar{r}_B}^{act} = \frac{E_V^M}{7}$
	\Downarrow	\Downarrow	\Downarrow	\Downarrow
$E_{V_{exp}}^M =$	0.90 eV	0.64 eV	1.05 eV	1.12 eV
$E_{V_{lit}}^M =$	1.04 eV			
\propto	C_B $P_{He}^{1/2}$	\bar{r}_B $P_{He}^{-1/4}$	C_B $P_{He}^{3/7}$	\bar{r}_B $P_{He}^{-1/7}$
Exp.	$P_{He}^{0.25}$	$P_{He}^{-0.14}$	$P_{He}^{0.25}$	$P_{He}^{-0.14}$

Tabelle 4.2: Vergleich der aus dem Experiment folgenden Dissoziationsenergien E_{Heexp}^{Diss} und Produktionsratenabhängigkeiten von C_B und \bar{r}_B mit den Literaturwerten und den theoretischen Vorhersagen bei multi-atomarer Nukleation.

Multi-atomare Nukleation				
\propto	(a) ideales Gas, Gleichgewichtsblasen		(b) konstante Gasdichte	
	C_B $(D_{He}^{eff} \hat{c}_{He}^{cr})^{-1}$	\bar{r}_B $(D_{He}^{eff} \hat{c}_{He}^{cr})^{1/2}$	C_B $(D_{He}^{eff} \hat{c}_{He}^{cr})^{-1}$	\bar{r}_B $(D_{He}^{eff} \hat{c}_{He}^{cr})^{1/3}$
Dissoziativer Mechanismus: $D_{He}^{eff} \hat{c}_{He}^{cr} \propto \exp(-E_{He}^{Diss}/kT)$				
\Rightarrow	$E_{C_B}^{act} = -E_{He}^{Diss}$ \downarrow	$E_{\bar{r}_B}^{act} = \frac{E_{He}^{Diss}}{2}$ \downarrow	$E_{C_B}^{act} = -E_{He}^{Diss}$ \downarrow	$E_{\bar{r}_B}^{act} = \frac{E_{He}^{Diss}}{3}$ \downarrow
$E_{Heexp}^{Diss} =$	2.30 eV	1.94 eV	2.30 eV	2.91 eV
$E_{Helit}^{Diss} =$	2.40 eV			
\propto	C_B P_{He}	\bar{r}_B $P_{He}^{-1/2}$	C_B P_{He}	\bar{r}_B $P_{He}^{-1/3}$
Exp.	$P_{He}^{1.03}$	$P_{He}^{-0.42}$	$P_{He}^{1.03}$	$P_{He}^{-0.42}$

Keimbildung die Heliumdissoziationsenergie von einem Keim die Aktivierungsenergie bestimmt.

Je nach Größe der Diffusionskonstanten und Löslichkeiten in Matrix und Grenzflächen sind in Abhängigkeit von Heliumproduktionsrate und Temperatur verschiedene zeitliche Abläufe in der Keimbildung in Matrix und Grenzfläche möglich, d.h. Keimbildung findet zuerst in der Grenzfläche und dann in der Matrix statt oder umgekehrt. Da es - im Gegensatz zur Matrix - nur sehr wenige experimentellen Daten zur Keimbildung in Grenzflächen ohne äußere Spannungen gibt, wird auf eine quantitative Darstellung verzichtet.

4.1.2 Experimente

Wie in den vorigen Abschnitten deutlich gemacht wurde, geht beim Anlassen nach Kaltimplantation die Information über die Keimbildung während der dann stattfindenden Vergrößerung verloren. Für den Fall der Implantation bei höheren Temperaturen, für den die Nukleationspeakblasendichte C_B^* bis auf den Faktor 2 erhalten bleibt, gibt es nur sehr wenige systematische Untersuchungen. Für Edelstahl (und in sehr begrenztem Maße für Nickel) haben Singh und Trinkaus [27, 28] eine Datensammlung durchgeführt. Zell, Schroeder und Trinkaus [26, 35] haben sehr systematische Experimente in Nickel zur Temperatur- und Implantationsratenabhängigkeit der Blasenparameter (C_B, \bar{r}_B)

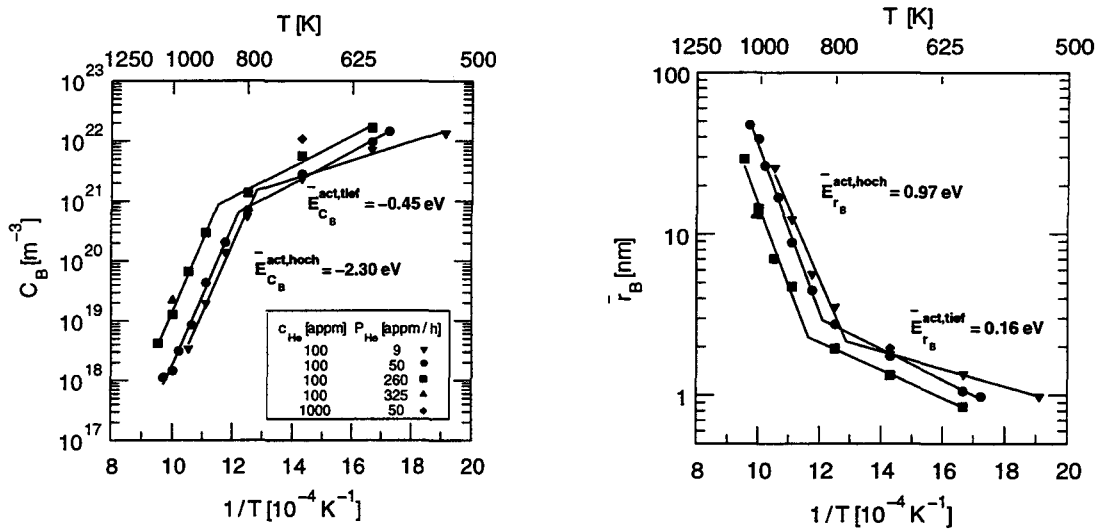


Abb. 4.2: Arrheniusplot charakteristischer Blasenparameter in Ni nach Heißimplantation mit den angegebenen Implantationsraten P_{He} bis zur angegebenen Heliumkonzentration c_{He} : a) Blasendichte C_B ; b) Mittlerer Blasenradius \bar{r}_B . Die angegebenen effektiven Aktivierungsenergien wurden aus den Steigungen bestimmt (aus [26,35]).

durchgeführt. Beide Untersuchungen führen für Stahl und Ni zu den gleichen Folgerungen für die Mechanismen. Da letztere Arbeit systematischere Datensätze erstellt hat, soll sie hier als Beispiel dienen. Diese Daten sind in Abb. 4.2 dargestellt.

Ebenso wie in Edelstahl [28, 36] und interessanterweise auch nach Kaltimplantation und Auslagerung bei höherer Temperatur [37] (siehe auch Abschnitt 4.2!) findet man in einem Arrheniusplot zwei charakteristische Temperaturgebiete: Ein Niedrigtemperaturgebiet mit kleiner effektiver Aktivierungsenergie und ein Hochtemperaturbereich mit hoher effektiver Aktivierungsenergie, sowohl für die Blasendichten C_B (Abb. 4.2a) als auch für die mittleren Radien \bar{r}_B (Abb. 4.2b). Die gleichen Temperaturgebiete erhält man auch bei den Abhängigkeiten von C_B und \bar{r}_B von der Implantationsrate P_{He} , die in Abb. 4.3 a und b doppellogarithmisch aufgetragen sind. Die sehr unterschiedlichen Steigungen im Niedrig- bzw. Hochtemperaturgebiet können wie folgt zusammengefaßt werden:

$$\begin{aligned} C_B: \quad C_B^{\text{niedr.}} &\propto P_{\text{He}}^{0.25}, \quad C_B^{\text{hoch}} \propto P_{\text{He}}^{1.03} \\ \bar{r}_B: \quad \bar{r}_B^{\text{niedr.}} &\propto P_{\text{He}}^{-0.14}, \quad \bar{r}_B^{\text{hoch}} \propto P_{\text{He}}^{-0.42} \end{aligned}$$

Vergleicht man diese Abhängigkeiten und die in den Abb. 4.2 gezeigten Aktivierungsenergien mit denen in der Tabelle 4.1 aufgeführten, legt dies für die Mechanismen einige Schlußfolgerungen nahe:

i) Für den Hochtemperaturbereich ist der erwartete dissoziative Mechanismus voll bestätigt, da die aus C_B gemessene Aktivierungsenergie von 2.3 eV nahezu exakt mit dem Literaturwert der Dissoziationsenergie eines Heliumatoms in Nickel von 2.4 eV

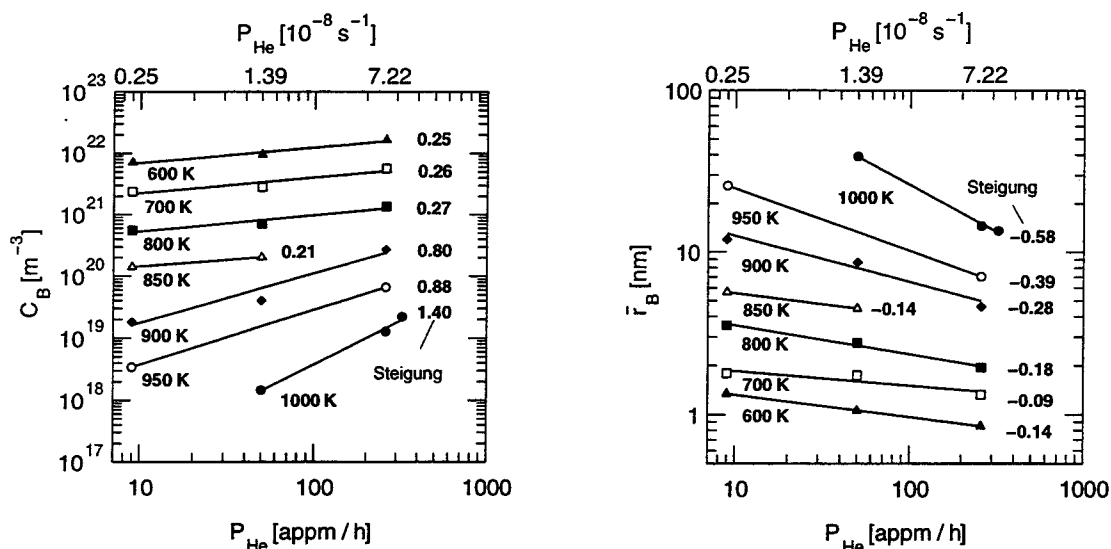


Abb. 4.3: *Implantationsratenabhängigkeit von charakteristischen Blasenparametern in Ni nach Heißimplantation von 100 appm He bei den angegebenen Temperaturen: a) Blasendichte C_B ; b) Mittlerer Blasenradius \bar{r}_B . Ebenfalls angegeben sind die Steigungen der Anpassungsgeraden der doppellogarithmischen Auftragung (aus [26,35]).*

[38] übereinstimmt. Auch die für C_B vorausgesagte lineare Produktionsratenabhngigkeit ist experimentell (Exponent 1.03 !) sehr gut bestätigt. Für die Werte aus den Abhängigkeiten von \bar{r}_B scheint sich dies nicht der Fall zu sein, was allerdings an den in der Tabelle aufgeführten Extremfällen des Heliumzustands, nämlich ideales Gas und konstante Gasdichte liegt. Entgegen der Erwartung sind die Blasen auch bei den höchsten hier verwendeten Temperaturen ($1050 \text{ K} = 0.6 T_M$ für Nickel) nicht im thermischen Gleichgewicht, sondern sind Überdruckblasen, wie aus zusätzlichen Abschätzungen des Gasgehalts mit realer Gasgleichungen aus der Blasengroenverteilungen und aus Entgasungsexperimenten entnommen werden kann [26]. Nimmt man für die Radiusabhängigkeit statt eines Exponenten $1/2$ (ideales Gas) oder $1/3$ (konstante Gasdichte) einen mittleren Wert an, z.B. $1/2.5$, so stimmen sowohl Ratenabhängigkeit als auch Dissoziationsenergie sehr gut mit den gemessenen Werten überein.

Das Verhältnis C_B/P_{He} sollte im Hochtemperaturbereich unabhängig von P_{He} sein. Trägt man alle C_B -Daten normiert auf 1 appmHe/s über der reziproken Temperatur auf, so erhält man in Abb. 4.4 die erwartete Gerade. Vergleicht man diese Gerade mit C_B Werten aus Experimenten nach Kaltimplantation und Auslagerung ebenfalls in Nickel [37], die auf eine effektive Produktionsrate $P_{He}^{\text{eff}} = c_{He}^{\text{tot}}/t_a$ (c_{He}^{tot} =total implantierte Heliumkonzentration und t_a =Auslagerungszeit) normiert sind, so erhält man die in Abb. 4.4 eingezeichneten Punkte, die bei konstanter Temperatur um mehr als 2 Groenordnungen höher liegen. Entsprechende Werte für Edelthle aus der Datensammlung von Singh und Trinkaus zeigen bei etwas höheren Werten und einer groeren Steigung (d.h. $E_{\text{diss}}^{\text{Edelstahl}} \approx 2.75 \text{ eV}$!) einen noch groeren Abstand zwischen Hochtem-

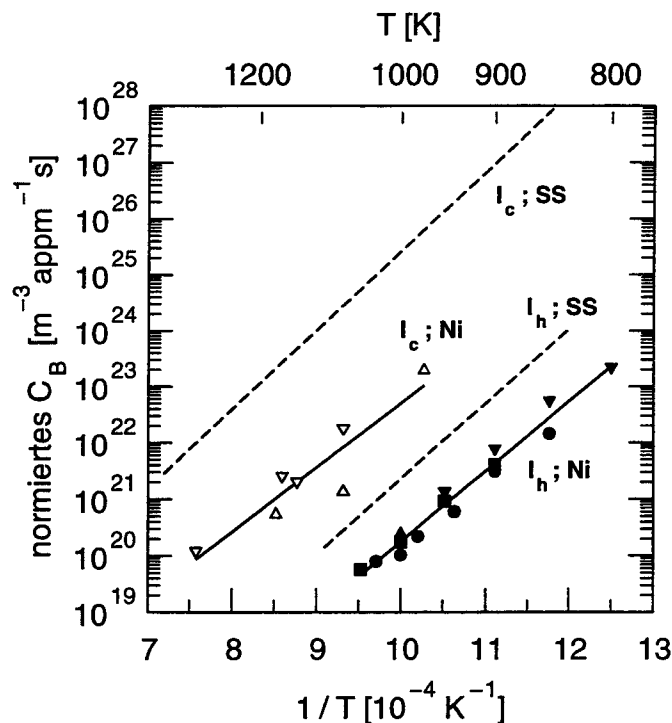


Abb. 4.4: Arrheniusplot der auf die Produktionsrate P_{He} normierten Blasendichte C_B in Nickel (Ni) und Stahl (SS), jeweils nach Heißimplantation bei der angegebenen Temperatur (I_h) sowie nach Kaltimplantation (I_c) und nachfolgender Auslagerung bei der angegebenen Temperatur für eine Zeit t_a . Bei I_c wurde eine effektive Implantationsrate $P_{\text{He}}^{\text{eff}} = c_{\text{He}}^{\text{tot}}/t_a$ angenommen. Nach [26,35] (I_h^{Ni}); [37] (I_c^{Ni}); Datensammlung in [27,28] (I_c^{SS} und I_h^{SS}).

peraturimplantation (I_h) und Kaltimplantation/Auslagerung (I_k). Singh und Trinkaus [27, 28] haben gezeigt, daß diese Differenz den Unterschied der chemischen Potentiale des Heliums in den Blasen wiedergibt zwischen dem Keimbildungszustand, der durch $C_B(I_h)$ beschrieben ist, und dem tatsächlichen Endzustand nach Auslagerung, beschrieben durch $C_B(I_k)$. Interpretiert man den Unterschied der chemischen Potentiale über die Zustandsgleichung als Druckdifferenz und nimmt für die ausgelagerten Blasen einen Heliumgasdruck von etwa 3 GPa in Nickel an [39], so erhält man für Ni Drücke in den Blasenkeimen von etwa 10 GPa [35] und für Edelstahl fast 20 GPa [28].

Für den Niedrigtemperaturzweig kommen - wie auch aus Tabelle 4.1 zu ersehen ist - zwei konkurrierende Mechanismen in Betracht (s. Abschnitt 3.4): Der Leerstellenmechanismus und der Rekombinationsmechanismus (s. Kapitel 3.4.2), der vor allem - wie hier - bei Bestrahlung wichtig sein kann. Beide Mechanismen haben unterschiedliche effektive Aktivierungsenergien für C_B und \bar{r}_B und unterschiedliche Produktionsratenabhängigkeiten, so daß die Meßwerte Hinweise für den bestimmenden Prozeß liefern

sollten.

Die aus der Temperaturabhängigkeit von C_B und \bar{r}_B bestimmte Wanderungsenergie der Einzelleerstelle von 1.05 eV und 1.12 eV für konstante Gasdichte beim Rekombinationsmechanismus stimmt sehr gut mit dem Literaturwert von $E_V^M = 1.04$ [6] für Nickel überein. Für ideales Gas sind die gemessenen Werte beim gleichen Mechanismus zu niedrig. Da allerdings noch nicht einmal bei hohen Temperaturen ideales Gasverhalten in den Blasen zu beobachten ist, sollte hier die Tendenz noch stärker zum anderen Extremwert - konstante Gasdichte - verschoben sein. Für den Leerstellenmechanismus sind - unabhängig vom Gaszustand - die aus dem Experiment bestimmten Wanderungsenergien für die LS viel zu hoch. Die Produktionsratenabhängigkeit stimmt für den oben am besten passenden Fall - rekombinationsbestimmt bei konstanter Gasdichte - für den mittleren Radius \bar{r}_B sehr gut: $P_{He}^{-1/7}$ (theoretisch) und $P_{He}^{-0.14}$ (experimentell). Für die Blasendichten gibt es eine Abweichung: $3/7$ (theoretisch) zu 0.25 (experimentell). Eine bessere Übereinstimmung erhält man für den Leerstellenmechanismus und ideales Gas: Bei \bar{r}_B : $-1/8$ (theor.) zu -0.14 (exp.) und bei C_B Übereinstimmung bei $P^{1/4}$. Nach den bisherigen Ausführungen kann diese Übereinstimmung nur Zufall sein, zumal Abschätzungen für die Absolutwerte der Blasendichten [26] beim Leerstellenmechanismus um bis zu 6 Größenordnungen zu hohe Werte ergeben, während der Rekombinationsmechanismus die richtige Größenordnung ergibt.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß der bei hohen Temperaturen für die multi-atomare Keimbildung erwartete dissoziative Mechanismus durch die zur Verfügung stehenden Daten in Nickel und Edelstahl voll bestätigt wird. Bei niedrigeren Temperaturen erklärt der Rekombinationsmechanismus die Daten am besten. Dieser Mechanismus wurde auch bei Al als der bestimmende gefunden [40].

4.2 Vergrößerung

Wie schon bei der Einleitung dieses Kapitels deutlich gemacht, findet das Wachstum der Heliumblasen auf verschiedene Weise statt: a) Bei thermischer Auslagerung oder mechanischen Tests ohne Heliumgasnachlieferung (also Experimente nach (Kalt-) Implantation) durch Vergrößerung und b) bei allen Implantationen bei höherer Temperatur durch stabiles Wachstum bei konstanter Blasendichte, wobei Vergrößerungseffekte zwar nicht generell auszuschließen sind, aber für die im vorigen Abschnitt vorgestellten Experimente an Ni und Edelstahl nicht beobachtet wurden. Beide stabile Wachstumsprozesse können bei effektiver Leerstellenübersättigung durch eine Umwandlung von Heliumblasen in Poren bei einem kritischen Radius beendet werden. Damit ist - streng genommen - das "Leben" einer Heliumblase beendet, da für ihr instabiles weiteres Wachstum nur noch die Leerstelleneigenschaften wichtig sind.

4.2.1 Modelle der Vergrößerung

Beide für Heliumblasen diskutierten Vergrößerungsmechanismen sind schon häufig in der Literatur beschrieben worden: Die Ostwald-Reifung (OR), von festen Ausscheidungen bekannt und von Greenwood [41], Lifshitz und Slyozov [42] sowie Wagner [43] theoretisch ausgearbeitet und dann von Markworth [44] auf Gasblasen in festen Körpern angewendet. Trinkaus [45] hat diese Theorie für hohe Gasdrücke, also reales statt ideales Gas, erweitert. Da nur wenige Grenzfälle analytisch gelöst werden können, wurden mit Hilfe von Computersimulationen die Kinetik und das Temperaturverhalten der Ostwald-Reifung von Gasblasen mit realem (Helium) Gas untersucht [46, 47].

Die Zufallswanderung von Heliumblasen als Ganzes sowie deren Wachstum durch Vereinigung (Migration and Coalescence, MC) wurde detailliert von Gruber [48], Nichols [49], Tyler und Goodhew [50] sowie Olander [51] beschrieben. Computersimulationen, auch mit Gasnachlieferung, wurden u.a. von Zell et al. [26, 52] durchgeführt.

Die wesentlichen Merkmale der beiden Vergrößerungsmechanismen sind in Abb. 4.5 (OR) und Abb. 4.6 (MC) dargestellt und sollen im folgenden kurz beschrieben werden: Die in Abb. 4.5 dargestellten Blasen sollen mit der umgebenden Matrix im Gleichgewicht stehen, d.h. die im Gitter atomare gelöste mittlere Heliumkonzentration \bar{c}_{He} ist gegeben durch den mittleren Gasdruck $\bar{p}_{\text{He}}(\bar{r}_{\text{He}})$ der Blasen. Da der Druck $p_1(r_1)$ in einer kleinen Blase ($r_1 < \bar{r}$) i.a. größer als \bar{p}_{He} ist, wird sich in der unmittelbaren Umgebung wegen der höheren Löslichkeit eine etwas größere Heliumkonzentration einstellen ($c_{\text{He}}(r_1) > \bar{c}_{\text{He}}(\bar{r})$). Genau das Gegenteil gilt für Blasen mit $r_2 > \bar{r}$: $p_2(r_2) < \bar{p}_{\text{He}}(\bar{r})$, also $c_{\text{He}}(r_2) < \bar{c}_{\text{He}}(\bar{r})$. Der dadurch entstehende Konzentrationsgradient treibt eine Heliumdiffusion von kleinen zu großen Blasen, d.h. die großen wachsen auf Kosten der kleinen, die sich auflösen. Dadurch wächst der mittlere Radius \bar{r} bei gleichzeitiger Abnahme der Blasenanzahl bzw. -dichte.

Die Änderung der mittleren Anzahl $\bar{N}(\bar{r}, \bar{p})$ der Heliumatome in einer Blase mit dem mittleren Radius \bar{r} und dem Druck \bar{p} , mit der Auslagerungszeit t_a ist gegeben durch [34, 53]:

$$\frac{d\bar{N}(\bar{r}, \bar{p})}{dt_a} \propto \bar{r} D_{\text{He}}(\bar{r}, \bar{p}) \cdot \bar{c}_{\text{He}}(\bar{r}, \bar{p}) \quad (4.9)$$

wobei D_{He} der Diffusionskoeffizient des gelösten Heliums ist. Dabei kann $\bar{p} = \bar{p}(\bar{r}, c_{\text{He}}^{\text{tot}}, t_a, T)$ i.a. eine explizite Funktion der mittleren Größe \bar{r} , der insgesamt implantierten Heliumkonzentration $c_{\text{He}}^{\text{tot}}$, der Temperatur t_a und der Auslagerungstemperatur T sein. Da die Experimente normalerweise bei konstanter Temperatur durchgeführt werden, kann diese Abhängigkeit vernachlässigt werden. Ist darüber hinaus keine Abhängigkeit von der Zeit t_a gegeben, kann man die Zeit- und Radiusabhängigkeiten trennen und erhält nach Integration:

$$\int_0^{\bar{r}} dr' \frac{d\bar{N}(\bar{r}', \bar{p})}{dr'} \frac{1}{r' D_{\text{He}}(r', \bar{p}) \bar{c}_{\text{He}}(r', \bar{p})} \propto t_a \quad (4.10)$$

Falls der Druck \bar{p} keine explizite Funktion von $c_{\text{He}}^{\text{tot}}$ ist, ist das Integral und damit

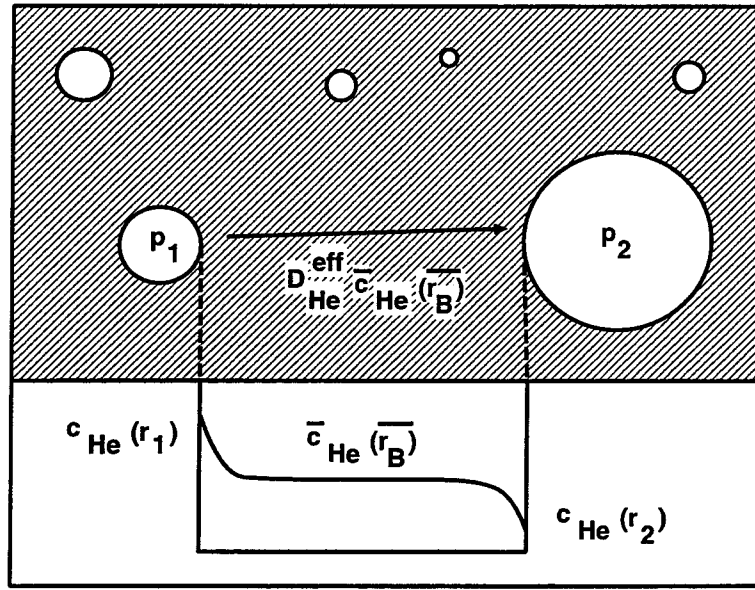


Abb. 4.5: Schematische Darstellung des Vergrößerungsmechanismus bei Heliumblasen: Ostwald-Reifung.

\bar{r} nur durch t_a bestimmt. Daraus folgt, daß die mittlere Blasengröße \bar{r} unter diesen Bedingungen für eine feste Zeit bei OR nicht von $c_{\text{He}}^{\text{tot}}$ abhängt, d.h. \bar{r} ist invariant gegenüber $c_{\text{He}}^{\text{tot}}$.

Eine Blase kann sich als Ganzes und damit ihren Schwerpunkt durch verschiedene Diffusionsmechanismen bewegen, die in Abb. 4.6 schematisch dargestellt sind. Der Schwerpunkt wird sich im Verhältnis Ω/V_B , Atomvolumen zu Blasenvolumen, nach rechts bewegen, i) falls rechts ein Atom von der Oberfläche ins Volumen diffundiert (d.h. eine Leersstelle ankommt) und links sich an der Oberfläche ein Atom anlagert (d.h. eine LS wandert ins Gitter); dies ist kontrolliert durch Volumendiffusion; ii) falls ein Atom von rechts nach links entlang der Oberfläche der Blase diffundiert; das ist Oberflächendiffusion. iii) falls ein Atom sich rechts in die Gasphase löst und durch das Heliumgas durchdiffundiert und sich links wieder an der Oberfläche abgelagert; das ist Diffusion durch die Gasphase. Für diese verschiedenen Diffusionspfade sind effektive Blasendiffusionskonstanten D_B abgeleitet worden, die verschiedene Abhängigkeiten von der Blasengröße haben [49, 50, 51, 53]. Treffen sich zwei wandernde Blasen, so vereinigen sie sich zu einer neuen Blase. Dieser Prozeß führt also zur Vergrößerung der Blasenmikrostruktur durch Wanderung und Vereinigung (MC).

Betrachtet man auch für MC wie bei OR die Änderung der mittleren Anzahl der Heliumatome pro Blase $\bar{N}(\bar{r}, \bar{p})$ mit der Temperaturzeit t_a , so erhält man eine von der Struktur her ähnliche Gleichung, aber mit gänzlich anderen Größen:

$$\frac{d\bar{N}(\bar{r}, \bar{p})}{dt_a} \propto \bar{r} D_B(\bar{r}, \bar{p}) c_{\text{He}}^{\text{tot}} \quad (4.11)$$

Mit den gleichen Betrachtungen bezüglich der expliziten Abhängigkeiten von $\bar{p} \neq$

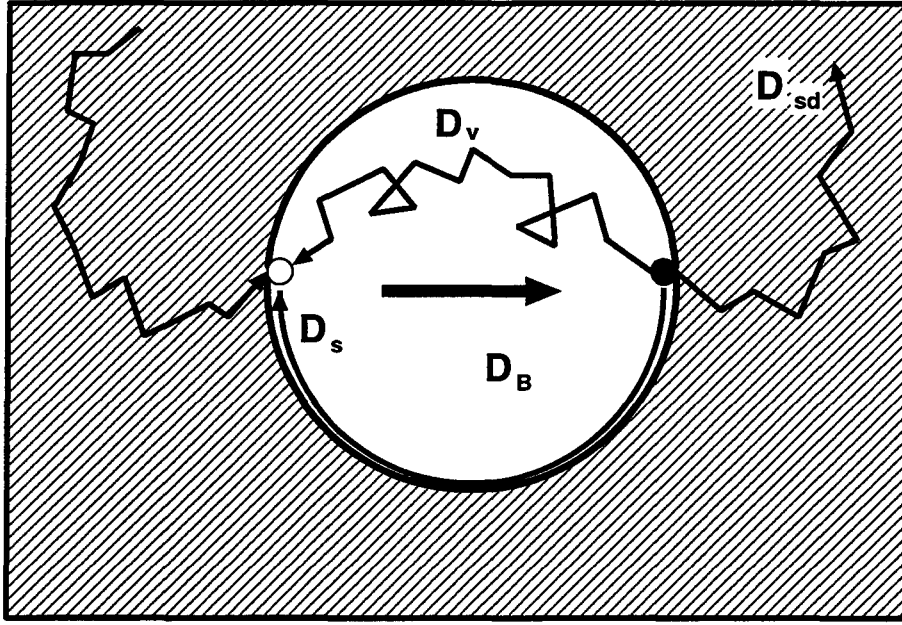


Abb. 4.6: Schematische Darstellung der Diffusionsmechanismen einer Heliumblase.

$\bar{p}(T, t_a)$ wie oben kann man \bar{r} - und t_a -Abhängigkeiten separieren und die Gleichung integrieren:

$$\int_0^{\bar{r}} dr' \frac{d\bar{N}(r', \bar{p})}{dr'} \frac{1}{r' D_B(\bar{r}, \bar{p})} \propto c_{\text{He}}^{\text{tot}} \cdot t_a. \quad (4.12)$$

Falls \bar{p} nicht explizit von $c_{\text{He}}^{\text{tot}}$ abhängt, ist das Integral und damit \bar{r} nur durch das Produkt $c_{\text{He}}^{\text{tot}} \cdot t_a$ bestimmt, d.h. \bar{r} ist invariant gegenüber Änderungen von $c_{\text{He}}^{\text{tot}}$ und t_a , solange das Produkt $c_{\text{He}}^{\text{tot}} \cdot t_a$ konstant ist.

Für einige wenige einfache Fälle lassen sich die Integrale 4.10 und 4.12 lösen, z.B. für Gleichgewichtsblasen und ideales Gas, und man erhält Potenzgesetze der Form $\bar{r}^n \propto t_a$:

Für OR:

$$\begin{aligned} \bar{r}^n &\propto t_a D_{\text{He}} \cdot \exp(-H^S/kT) \\ &\propto t_a \cdot \exp(-H_{\text{Diss}}/kT); \quad H_{\text{Diss}} = H^S + H^M \end{aligned} \quad (4.13)$$

mit H^S = Lösungsenthalpie von Helium, H^M = Wanderungsenthalpie und H_{Diss} = Dissoziationsenthalpie; d.h. bei OR ist die Heliumdissoziation von der Blase (solange sich die Leerstellen instantan anpassen können) der bestimmende Prozeß.

Für MC:

$$\bar{r}^n \propto D_B \cdot c_{\text{He}}^{\text{tot}} \cdot t_a, \quad (4.14)$$

also ist der bestimmende Prozeß der der Blasenbewegung zugrundeliegende Diffusionsschritt.

Tabelle 4.3: Zeitabhängigkeit des mittleren Blasenradius \bar{r}_B für verschiedene Vergrößerungsmechanismen

Vergrößerungs- Mechanismus	Atomarer Prozeß oder Zustandsgleichung	Exponentparameter n	
		Gleichgewichts- blasen	Konstante Gasdichte
Wanderung und Vereinigung (MC) $\bar{r}_B \propto (D_B \cdot c_{He}^{tot} \cdot t_a)^{1/n}$	Oberflächendiffusion	5	6
	Volumendiffusion	4	5
	Transport durch die Gasphase	3	5
Oswald-Reifung (OR) $\bar{r}_B \propto (D_{He} \cdot \bar{c}_{He} \cdot t_a)^{1/n}$	Ideales Gas	2	3
	Realistische Zustandsgleichung	2-6	3

In Tabelle 4.3 sind für die hier besprochenen Vergrößerungsmechanismen für die Grenzfälle Gleichgewichtsblasen bzw. konstante Dichte die Exponenten n der Gl. 4.13 (OR) und 4.14(MC) aufgeführt. Wie man leicht sieht, überdecken beide Mechanismen den Bereich $2(3) \leq n \leq 6$, so daß es unmöglich ist, z.B. alleine aus dem zeitlichen Verlauf des mittleren Blasenradius, $\bar{r} \propto t_a^{1/n}$ und $n = (\frac{\partial \ln \bar{r}}{\partial \ln t_a})^{-1}$, auf den Mechanismus zu schließen, was in sehr vielen Veröffentlichungen versucht wurde.

Bessere Möglichkeiten bieten - wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird - die Temperaturabhängigkeit (liefert effektive Aktivierungsenergien) oder die Ausnutzung der oben beschriebenen Invarianzkriterien. Eine weitere Möglichkeit, OR und MC zu unterscheiden, könnte die Form der Blasengrößenverteilung sein, so wie sie in Abb. 4.7 dargestellt sind. Diese Kurven sind aus Computersimulationen gewonnen [26, 46, 47, 52]. Die in Abb. 4.7 a gezeigten Kurven zeigen den für OR charakteristischen steilen Abfall zu großen Blasenradien, während zu kleinen Radien die Verteilungskurve flach ausläuft. Für die in Abb. 4.7b dargestellten Verteilungskurven für MC ist es gerade umgekehrt, bei kleinen Größen ein steiler Abfall und ein flaches Auslaufen zu größeren Radien. Für Heliumblasengrößenverteilungen wurden experimentell leider fast nie solche idealen Kurven gemessen, sondern meistens mehr oder weniger symmetrische Verteilungen, so daß die Form der Größenverteilung allenfalls einen zusätzlichen Hinweis auf einen bestimmten Vergrößerungsmechanismus geben kann.

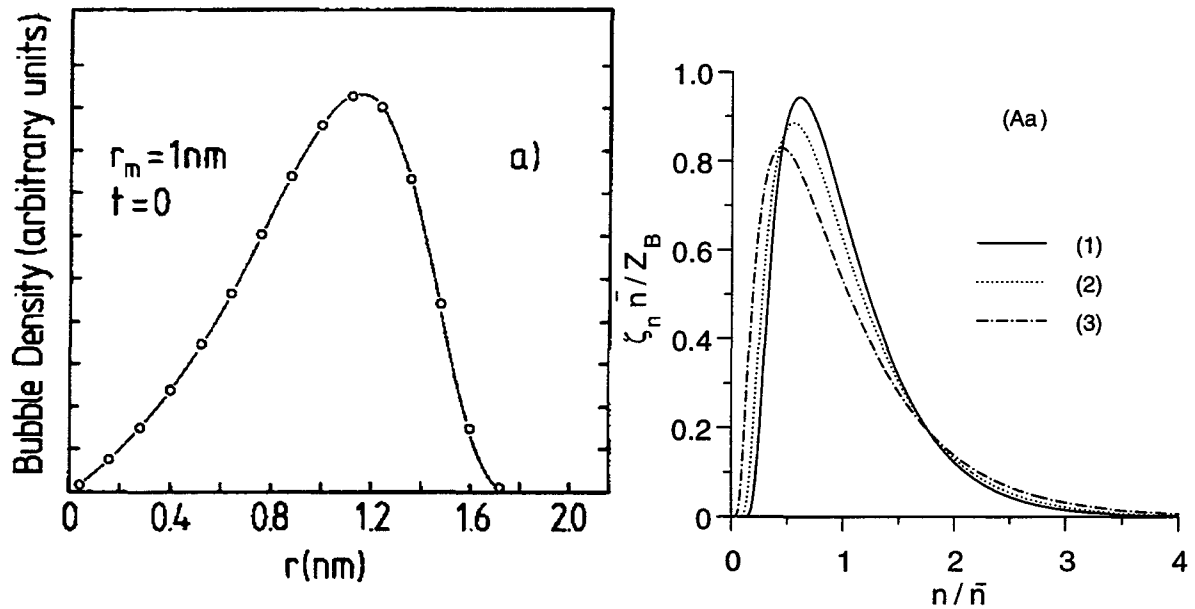


Abb. 4.7: Theoretische Form der Heliumblasengrößenverteilung bei Vergrößerung durch a) Ostwald-Reifung (OR); b) Wanderung und Vereinigung (MC). Nach [26,47,52].

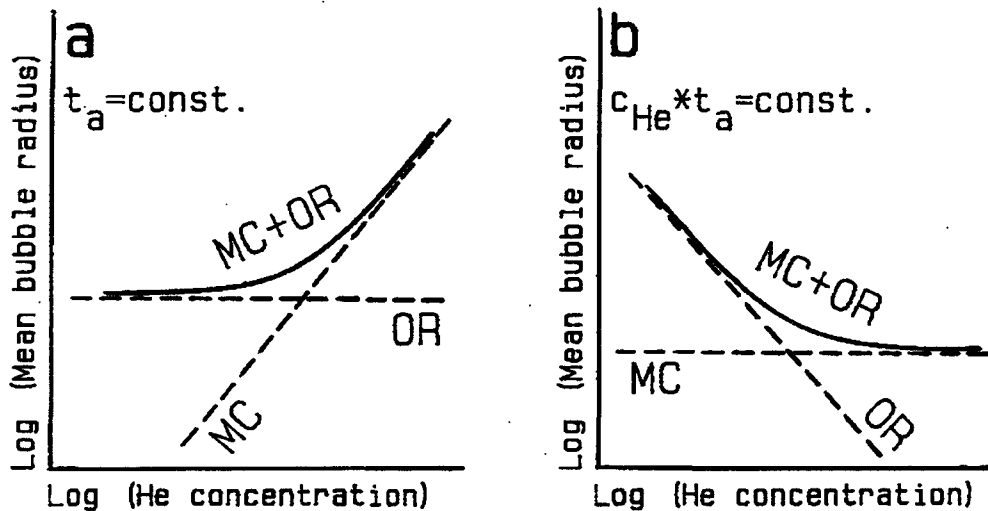


Abb. 4.8: Schematische Darstellung der Invarianzen des mittleren Blasenradius \bar{r}_B bei Dominanz eines Vergrößerungsmechanismus (OR: Ostwald-Reifung; MC: Blasenwanderung und Vereinigung): a) $t_a = \text{konst.}$, b) $c_{\text{He}}^{\text{tot}} \cdot t_a = \text{konst.}$ (Aus [53,54]).

4.2.2 Experimente zur Vergrößerung

Die im vorigen Abschnitt aufgezeigte Möglichkeit, mit Hilfe der Invariationsbedingungen die beiden Vergrößerungsmechanismen zu unterscheiden, ist für mehrere Materialsysteme experimentell untersucht worden. In Abb. 4.8 ist dargestellt, welchen Verlauf man für den gemessenen mittleren Blasenradius \bar{r} als Funktion der implantierten Heliumkonzentration $c_{\text{He}}^{\text{tot}}$ erwartet: Abb. 4.8a zeigt den Verlauf für $t_a = \text{const.}$, d.h. für OR ist \bar{r} invariant gegenüber $c_{\text{He}}^{\text{tot}}$, also eine Konstante. Bei höheren Konzentrationen würde man einen Übergang zu MC erwarten, wobei dann \bar{r} mit $c_{\text{He}}^{\text{tot}}$ (bei konstantem t_a) ansteigt. Die durchgezogene Linie repräsentiert die Resultierende aus beiden gestrichelten Kurven. In Abb. 4.8b ist der Verlauf für die Invariationsbedingung $c_{\text{He}}^{\text{tot}} \cdot t_a = \text{const.}$ dargestellt. Unter dieser Bedingung ist \bar{r} für MC invariant gegenüber $c_{\text{He}}^{\text{tot}}$, während für OR \bar{r} mit wachsendem $c_{\text{He}}^{\text{tot}}$ abnimmt, da $c_{\text{He}}^{\text{tot}} \propto \frac{1}{t_a}$ bei $c_{\text{He}}^{\text{tot}} \cdot t_a = \text{const.}$ Die durchgezogene Linie gibt den Verlauf von \bar{r} für einen Übergang von OR zu MC an.

Proben aus lösungsgeglühtem Edelstahl AISI 316 SS, ein im Kraftwerksbau häufig verwendeter Stahl, wurden bei Raumtemperatur homogen an einem Zyklotron mit Helium implantiert [53, 54], wobei die Konzentration um einen Faktor 1000 variiert wurde: $2 \text{ appm} \leq c_{\text{He}}^{\text{tot}} \leq 2000 \text{ appm}$. Danach wurden diese Proben bei 1023 K für verschiedene Zeiten ($1.05 \text{ h} \leq t_a \leq 3360 \text{ h}$) getempert. Die mittleren Blasenradien wurden durch Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) bestimmt. \bar{r} variierte zwischen 1 nm (Auflösungsgrenze) und etwa 10 nm. In Abb. 4.9a+b sind die Resultate dargestellt [55], die im Rahmen der Meßfehler die erwarteten Trends zeigen: für (konstante) lange Zeiten (Abb. 4.9a) liegt offensichtlich OR vor, da \bar{r} unabhängig von $c_{\text{He}}^{\text{tot}}$ ist. Bei kleineren Zeiten, dies bedeutet auch kleinere Blasen und höhere Blasendichten, sieht man den Übergang zu MC durch ansteigende Blasengrößen mit $c_{\text{He}}^{\text{tot}}$. Abb. 4.9b zeigt für 3 Kurven mit verschiedenen, jeweils um die Größenordnung variierten, $c_{\text{He}}^{\text{tot}} \cdot t_a = \text{const.}$ für hohe Konzentrationen konstante Blasenradien \bar{r} , das heißt, in diesem Bereich herrscht Vergrößerung durch MC vor. Bei kleinen $c_{\text{He}}^{\text{tot}}$, d.h. großen Zeiten, steigen die Radien an, das bedeutet Wechsel zu OR. Der Übergangsbereich verschiebt sich dabei für höhere Werte des Produkts $c_{\text{He}}^{\text{tot}} \cdot t_a$ zu größeren Konzentrationen in Einklang mit den theoretischen Erwartungen [20].

In Abb. 4.10 sind die gleichen Daten in der konventionellen Auftragung $\bar{r}(t_a)$ dargestellt mit der Heliumkonzentration $c_{\text{He}}^{\text{tot}}$ als Kurvenparameter. Der Exponent n fällt von etwa 6 bei hohen Konzentrationen auf etwa 3 bei niedrigen, wobei es für alle n in Tabelle 4.2 mehrere Zuordnungen für den Vergrößerungsmechanismus gibt.

Für eine ternäre Modellegierung Fe-15%Cr-15%Ni (in Gewichtsprozent) wurden die gleichen Untersuchungen noch detaillierter durchgeführt [53], wobei in diesem Material die im AISI 316 SS bei langen Temperzeiten auftretende massive Ausscheidungsbildung, die die Blasenmikrostruktur beeinflussen kann, vermieden wurde. Die Daten, die nach Temperung bei 1073 K gewonnen wurden, sind in Abb. 4.11 a und b aufgetragen. In beiden Abbildungen sieht man, daß es offensichtlich Abweichungen von dem erwarteten invarianten Verhalten gibt. Während in Abb. 4.11a ($t_a = \text{const.}$) bei hohen

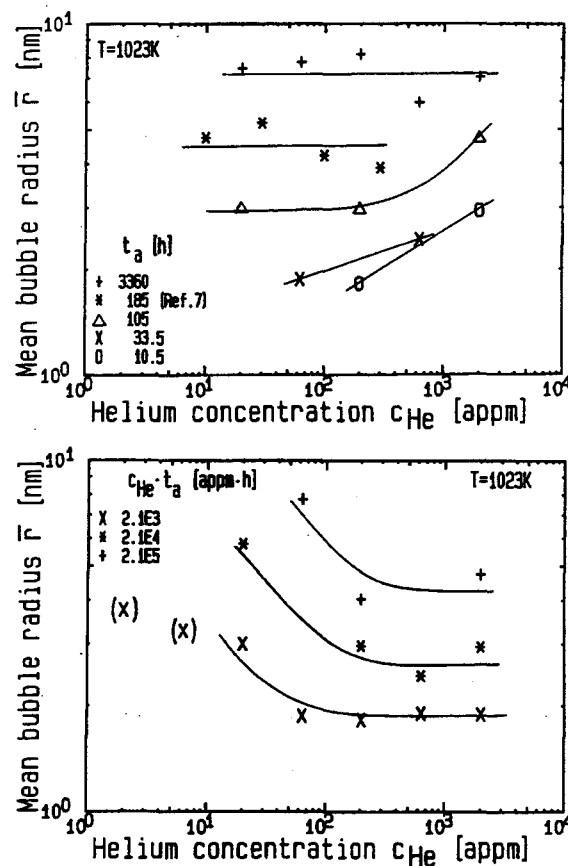


Abb. 4.9: Mittlerer Blasenradius \bar{r}_B in Abhängigkeit von der bei Raumtemperatur implantierten Heliumkonzentration $c_{\text{He}}^{\text{tot}}$ und nach Auslagerung für die angegebene Zeit t_a bei 1023 K zum Test der in Abb. 4.8 dargestellten Invarianzkriterien in AISI 316 SS: a) $t_a = \text{konst.}$ (die mit Ref. 7 gekennzeichnete Kurve stammt aus [55]); b) $c_{\text{He}}^{\text{tot}} \cdot t_a = \text{konst.}$ (Aus [53,54]).

Konzentrationen \bar{r} mit $c_{\text{He}}^{\text{tot}}$ ansteigt, diese Bereiche können also MC zugeordnet werden, fallen bei kleinen $c_{\text{He}}^{\text{tot}}$ die Radien mit steigendem $c_{\text{He}}^{\text{tot}}$ (anstatt für OR unabhängig von $c_{\text{He}}^{\text{tot}}$ zu sein). In Abb. 4.11b fällt \bar{r} mit steigendem $c_{\text{He}}^{\text{tot}}$ für kleine $c_{\text{He}}^{\text{tot}}$, dies ist das für OR bei $c_{\text{He}}^{\text{tot}} \cdot t_a = \text{konst.}$ erwartete Verhalten, während bei großen $c_{\text{He}}^{\text{tot}}$ mit abnehmendem Parameter ($c_{\text{He}}^{\text{tot}} \cdot t_a$) zunehmende Abweichungen von der erwarteten Invarianz für den durch MC kontrollierten Bereich beobachtet werden. Da in beiden Abbildungen die gleichen Meßwerte aufgetragen sind und darüberhinaus alle Punkte in beiden Bildern in die gleichen Mechanismenbereiche fallen, können sie in jeweils einer Auftragung einem Mechanismen zugeordnet werden, während sie in der anderen Abbildung Abwei-

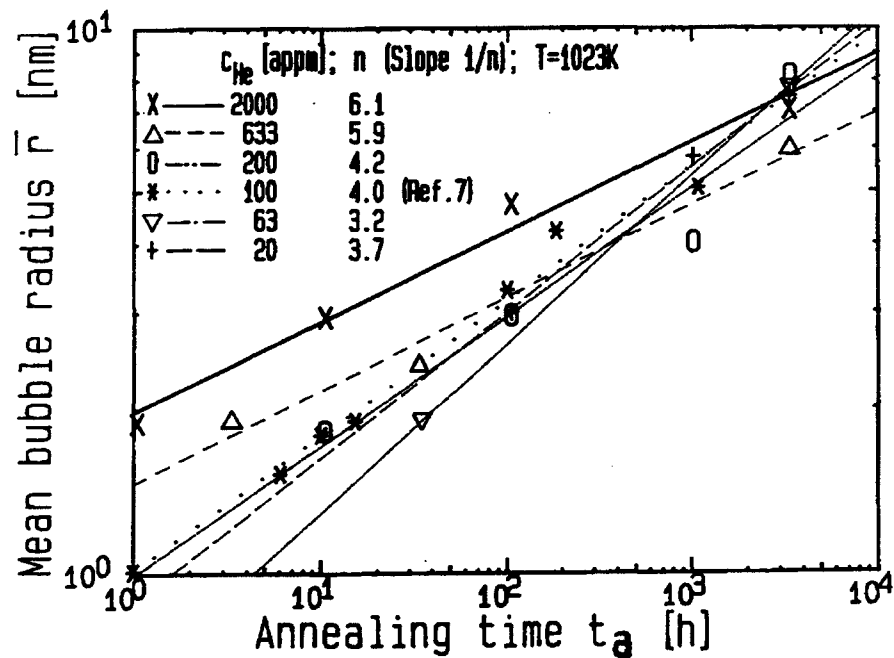


Abb. 4.10: Konventionelle Auftragung (mittlerer Blasenradius \bar{r}_B in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit t_a) der in Abb. 4.9 gezeigten Daten. $n = (\partial \ln \bar{r}_B / \partial \ln t_a)^{-1}$ entspricht der reziproken Steigung der eingezeichneten Anpassungsgeraden bei fester Heliumkonzentration c_{He}^{tot} . (Aus [53,54]).

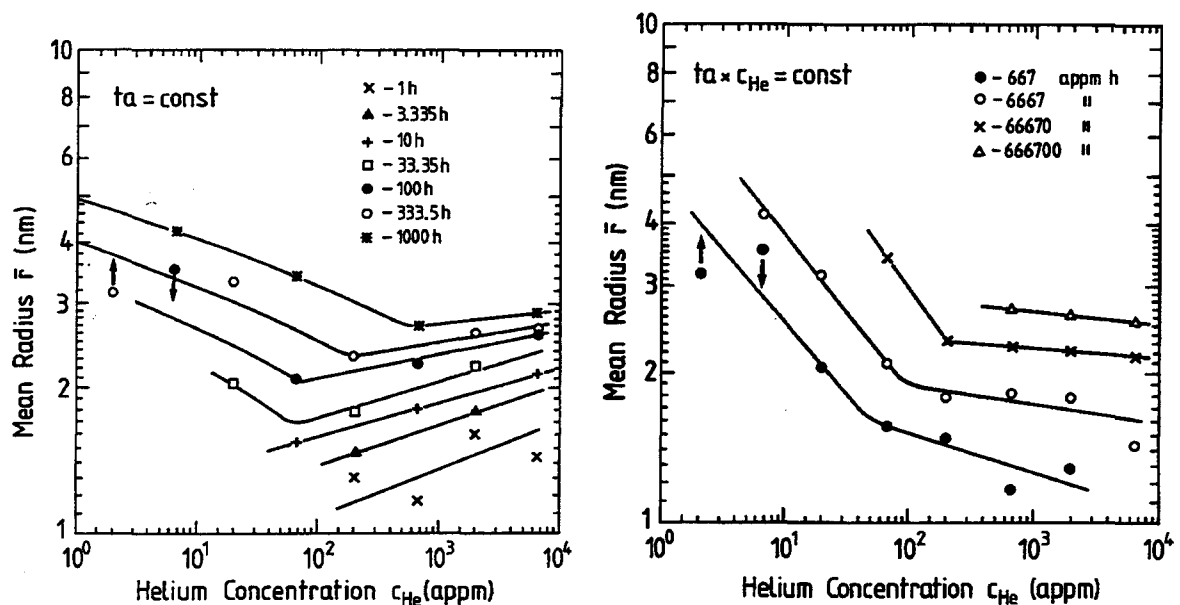


Abb. 4.11: Mittlerer Blasenradius \bar{r}_B in Abhängigkeit der bei Raumtemperatur implantierten Heliumkonzentration c_{He}^{tot} und nach Auslagerung für die angegebene Zeit t_a bei 1073 K zum Test der in Abb. 4.8 dargestellten Invarianzkriterien in Fe-15Ni-15Cr: a) $t_a = \text{konst.}$, b) $c_{He}^{tot} \cdot t_a = \text{konst.}$ (Aus [53].)

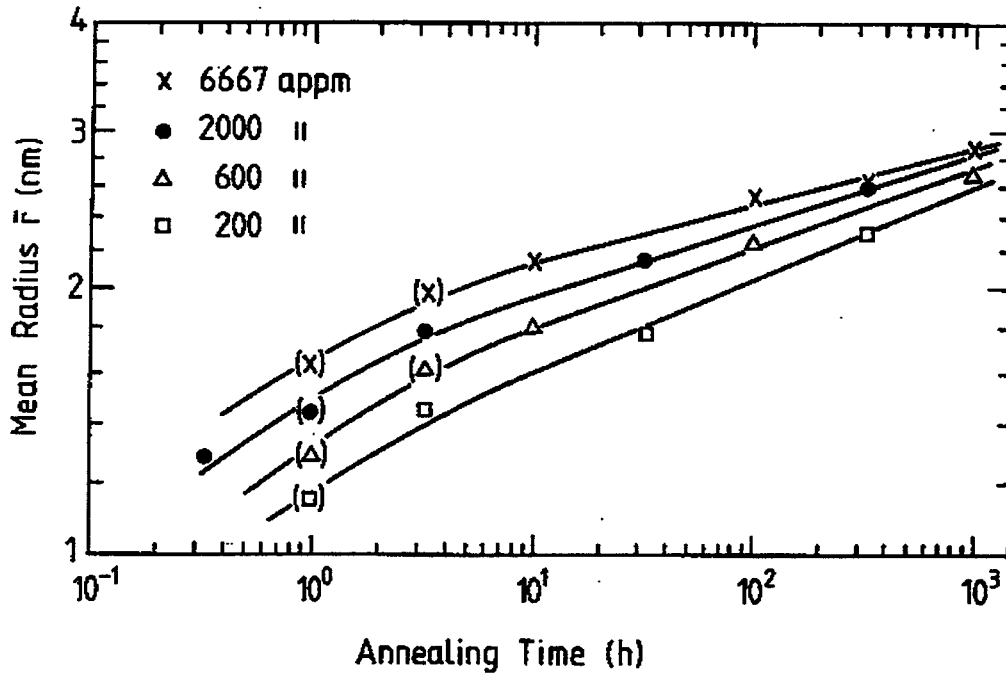


Abb. 4.12: Konventionelle Auftragung (mittlerer Blasenradius \bar{r}_B in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit t_a) der in Abb. 4.11 gezeigten Daten bei fester Heliumkonzentration c_{He}^{tot} . (Aus [53]).

chungen von der erwarteten Invarianz zeigen, und zwar alle Punkte! Abweichungen vom Invarianzverhalten bedeutet:

$$\left. \frac{\partial \ln \bar{r}}{\partial \ln c_{He}^{tot}} \right|_{(t_a), (c_{He}^{tot} \cdot t_a) = \text{const.}} \neq 0 \quad (4.15)$$

Wie im vorigen Abschnitt erwähnt, würde z.B. eine explizite Abhängigkeit des Gasdrucks p_{He} von c_{He}^{tot} die Invarianzen zerstören. Eine solche Abhängigkeit könnte für Überdruckblasen vorliegen, d.h. $p_{He} = p_{He}(c_{He}^{tot}) \geq p_{\text{Gleichgewicht}} = \frac{2\gamma}{r}$, wobei γ die spezifische freie Oberflächenenergie ist.

Trinkaus [45] hat die mögliche Beeinflussung der Vergrößerung durch Überdruck in den Blasen theoretisch untersucht. Es kam zum Ergebnis, daß Überdruck vor allem OR beträchtlich verlangsamen kann, wohingegen die Einflüsse auf MC weitaus geringer sind. Diese unterschiedliche Beeinflussung kann sich dann in Verschiebungen der von den beiden Vergrößerungsmechanismen dominierten Bereiche in bezug auf Blasengröße, \bar{r} , Heliumkonzentration, c_{He}^{tot} , Temperatur t_a und Temperatur T ausdrücken. Eine mit zunehmender Heliumkonzentration wachsende Reduzierung der Vergrößerung könnte die gemessenen Trends in der ternären Legierung erklären. Diese Tendenz ersieht man auch aus der konventionellen Auftragung \bar{r} über t_a , die in Abb. 4.12 gezeigt ist. Bei kleinen Zeiten (d.h. kleinere Blasen und hohen Blasendichten) ergibt die Steigung für n etwa den Wert 6 (der mit dem erwarteten MC-Mechanismus mittels Oberflächendiffu-

sion verträglich wäre), während die Kurven zu größeren Zeiten abflachen und Werte für $n \geq 10$ annehmen, wobei die Erhöhung von n mit zunehmender Konzentration zunimmt.

Deutliche Hinweise auf Überdruckblasen geben Neutronenkleinwinkelstreuxperimente in Kombination mit TEM-Untersuchungen in dieser ternären Legierung [56, 57] und an reinem Ni [39]. Carsughi et al. fanden in Fe-15Cr-15Ni bei isothermen Erholungsmessungen bei 973 K und $c_{\text{He}}^{\text{tot}}=1200$ appm mit Temperzeiten bis zu fast 2800 h aus den Zeitabhängigkeiten von $C_B(t_a)$ und $\bar{r}(t_a)$ ein Verhältnis der Zeitexponenten von -2.62. Für Gleichgewichtsblasen würde man -2 erwarten, für den extremsten Fall einer konstanten Gasdichte -3, also ist dieses experimentelle Ergebnis ein deutlicher Hinweis auf Überdruckblasen (ähnlich wie bei den Blasen nach Hochtemperaturimplantation in Ni im vorigen Abschnitt). Die Daten sind verträglich mit der Annahme von MC als Vergrößerungsmechanismus mittels Oberflächendiffusion. Die aus der Blasendichte abgeschätzte Diffusionskonstante führt jedoch zu deutlich erhöhten Werten für die Aktivierungsenthalpie (etwa +0,5 eV !) für Oberflächendiffusion als in der Literatur angegeben. Nach der Theorie von Trinkaus [45] würde die Oberflächendiffusion durch einen Überdruck von etwa 3 PGa (das entspricht einem Gasdruck von 5 GPa in Blasen mit 2 nm Radius bei $\gamma = 2\text{N/m}$) in den Blasen entsprechend verlangsamt.

Dies ist in guter Übereinstimmung mit den Überdrücken, die aus den mit der Kleinwinkelstreuung gemessenen Heliumgasdichten und mittleren Blasengrößen mittels realer Zustandsgleichung im Vergleich zu Gleichgewichtsblasen berechnet werden konnten. Auch für Ni wurden bei ähnlichen Experimenten (isotherme Erholung bei 973 K nach Kaltimplantation und Bestimmung der Blasenparameter durch Neutronenkleinwinkelstreuung) im Größenbereich $0.5 \text{ nm} \leq \bar{r} \leq 2 \text{ nm}$ Überdrücke von 3-4 GPa gefunden [39].

Der eigentliche Grund für Überdruckblasen bei diesen hohen Temperaturen wurde bei einer Serie von mehreren Experimenten in Ni durch Kombination von Kleinwinkelstreuung (KWS) und TEM gefunden [37, 45, 48, 59]: In verschiedenen räumlichen Bereichen laufen unterschiedliche Vergrößerungsmechanismen ab. Nach Kaltimplantation (bei RT) wurde bei isochroner Temperung bis etwa 950 K eine einheitliche Vergrößerung der Blasenmikrostruktur gefunden, die durch eine niedrige Aktivierungsenergie ($E_{\text{act}}^{\text{eff}}(\bar{r}_B) = 0.35 \text{ eV}$; $E_{\text{act}}^{\text{eff}}(C_B) \approx +1.0 \text{ eV}$) beschrieben werden kann. Ab 950 K erhält man eine Aufspaltung in 2 Äste: Ein Ast läuft mit gleicher niedriger Aktivierungsenergie weiter zu höheren Temperaturen, ein zweiter zweigt ab mit hoher effektiver Aktivierungsenergie $E_{\text{act}}^{\text{eff}}(\bar{r}_B) \approx 1.1 \text{ eV}$; die Blasengrößenverteilung aus dem KWS-Experiment ist bi-modal anstelle von mono-modal bei tiefen Temperaturen. Aus TEM-Untersuchungen erkennt man, daß die Heliumblasen in der Nähe der Probenoberfläche oder von Grenzflächen wie Korngrenzen viel größer sind als die Blasen im Matrixinnern; als Beispiel diene Abb. 4.13.

Eine Erklärung dieser Beobachtungen innerhalb der diskutierten Vergrößerungsmodelle ergibt sich wie folgt: Nach Kaltimplantation wachsen die Blasenkeime bei Temperaturerhöhung durch MC. Aus dem Verhältnis der effektiven Aktivierungsener-

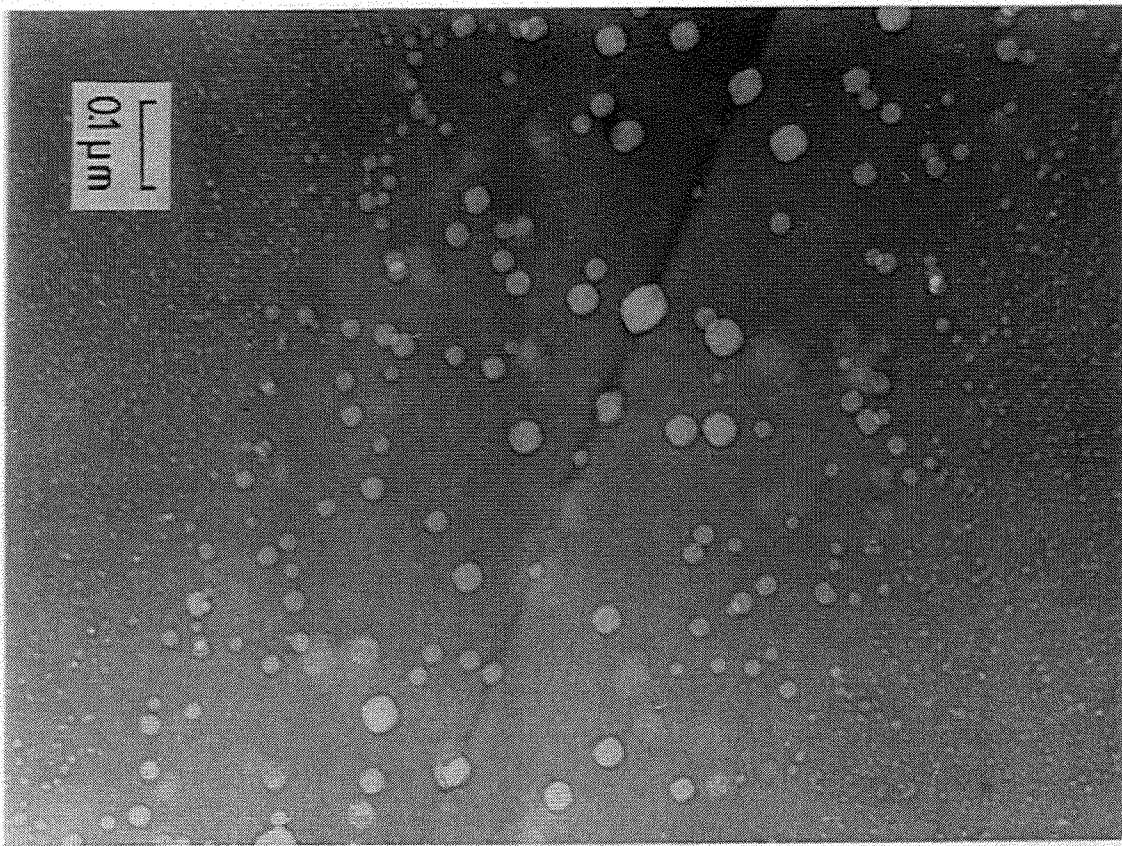


Abb. 4.13: Transmissionselektronenmikroskopische Abbildung von Heliumblasen in Nickel mit verschiedenen Abständen von einer Korngrenze. (Nach Kaltimplantation von 1200 appm He und isochronem Anlassen (2h) in 50 K Schritten bis 1073 K). (Aus [59]).

gien $E_{\text{act}}^{\text{eff}}(C_B)/E_{\text{act}}^{\text{eff}}(\bar{r}) \approx 2.8$ kann man schließen, daß die Vergrößerung weit weg von Gleichgewichtsblasen (Verhältnis =2!) fast mit konstanter Gasdichte (Verhältnis =3!) abläuft. Dies bedeutet, daß zwangsläufig Überdrucksblasen entstehen, was durch die in der KWS bestimmten Gasdichten bestätigt wird. Grund dafür ist der Mangel an Leerstellen. Offensichtlich tragen auch die vielen Versetzungen nicht dazu bei, diesen Mangel zu beheben; d.h. Kletterprozesse der Versetzungen scheinen durch die Heliumblasen stark behindert zu sein. Ein weiterer Hinweis auf dieses Verankern der Versetzungen durch Heliumblasen ist die Tatsache, daß bei Anwesenheit von Heliumblasen die Versetzungen bis zu weit höheren Temperaturen stabil sind und nicht ausheilen. Auch bei höheren Temperaturen scheint dieser Mangel weiter zu bestehen, so daß die an sich einsetzende Ostwald-Reifung wegen des Überdrucks unterdrückt wird und die Blasen weiter mit dem langsameren MC-Mechanismus vergrößern. Nur in der Nähe von Leerstellenquellen wie Oberflächen und Korngrenzen stehen genügend Leerstellen zur Verfügung, so daß in diesen Bereichen die Blasen durch Ostwald-Reifung sehr viel

schneller vergrößern. Die Größe dieser Zonen um die Grenzflächen scheint sich diffusionsartig mit der Selbstdiffusionskonstanten auszubreiten [37]. Ähnliche Beobachtungen wurden auch an der ternären Legierung Fe-Ni-Cr gemacht [57].

Die hohen Gasdichten in Heliumblasen wurden auch durch andere Messungen vor allem an Ni, z.B. Positronenvernichtung [60], EELS [61] und Röntgenkleinwinkelstreuung [62, 63] bestätigt.

Für den Vergleich der Keimbildungsgasblasendichte in Ni nach Hochtemperaturimplantation und nach Kaltimplantation plus Auslagerung (s. Abschnitt 4.1.2, Abb. 4.4) wurden die in der Nähe der Grenzflächen durch OR vergrößernden Blasen herangezogen. Die Arrheniusgeraden sind natürlich parallel, da sowohl die Ostwald-Reifung als auch die multiatomare Keimbildung durch die Dissoziationsenergie eines Heliumatoms von einer Blase (bei hinreichender Leerstellenkonzentration) bestimmt ist.

Eine weitere Bestätigung der räumlichen Zuordnung der bi-modalen Blasengrößenverteilung zu einerseits Matrix-Überdruckblasen und andererseits näher am Gleichgewicht befindlichen Blasen in der Umgebung von Korngrenzen (die äußere Oberfläche kann i.a. gegenüber der Korngrenzfläche vernachlässigt werden!) ist die Abwesenheit dieser bi-modalen Verteilung bei Ni-Einkristallproben [63].

Nachdem der Leerstellenmangel als Ursache für die Überdruckblasen und damit für die Abweichungen von dem Invarianzverhalten der ternären Fe-Ni-Cr Legierung identifiziert wurde, sollte die bessere Einhaltung der Invarianzen beim Edelstahl AISI 316 SS auf genügend Leerstellen schließen lassen, was durch eine kleinere Korngröße sowie viele Ausscheidungen bei längeren Temperungen und damit viele Grenzflächen erklärt werden kann.

Bisher ist nur von Vergrößerung berichtet worden, die typisch ist für Auslagerungsexperimente ohne Gasnachlieferung nach Kaltimplantation. Für mechanische Versuche, die im nächsten Kapitel besprochen werden, ist es jedoch auch interessant zu wissen, wie sich die Blasenmikrostruktur nur durch thermische Auslagerung (also ohne von außen angelegte Spannung) nach Hochtemperaturimplantation vergrößert, da viele mechanische Tests nach Hochtemperaturimplantation mit $T_{\text{Imp}} = T_{\text{Test}}$ durchgeführt werden, wobei oft vor Anlegen der Spannung eine gewisse Zeit getempert wird. Erstaunlicherweise gibt es dazu fast keine systematischen Daten. Die wenigen Daten bestätigen das aufgrund der in den vorigen Abschnitten vorgestellten Resultate erwartete Ergebnis: Temperungen nach Hochtemperaturimplantation vergrößern die Blasenstruktur in Materialien mit Leerstellenmangel praktisch nicht. Von z.B. Ni wissen wir schon, daß nach Hochtemperaturimplantation Überdruckblasen vorhanden sind (s. Abschnitt 4.1.2) und daß offensichtlich in der Matrix Leerstellenmangel herrscht (s.o.).

Für Ni sind in Abb. 4.14 [63] sowohl mittlerer Blasenradius \bar{r} als auch Blasendichte C_B als Funktion der reziproken Temperatur aufgetragen von Proben, die bei 723 K zu recht hohen Heliumkonzentrationen (2000-8000 appm) implantiert wurden und dann isochron in 100 K-Schritten getempert wurden. Die Daten wurden mittels Röntgenkleinwinkelstreuung gewonnen. Sowohl \bar{r}_B als auch C_B sind im ganzen Tem-

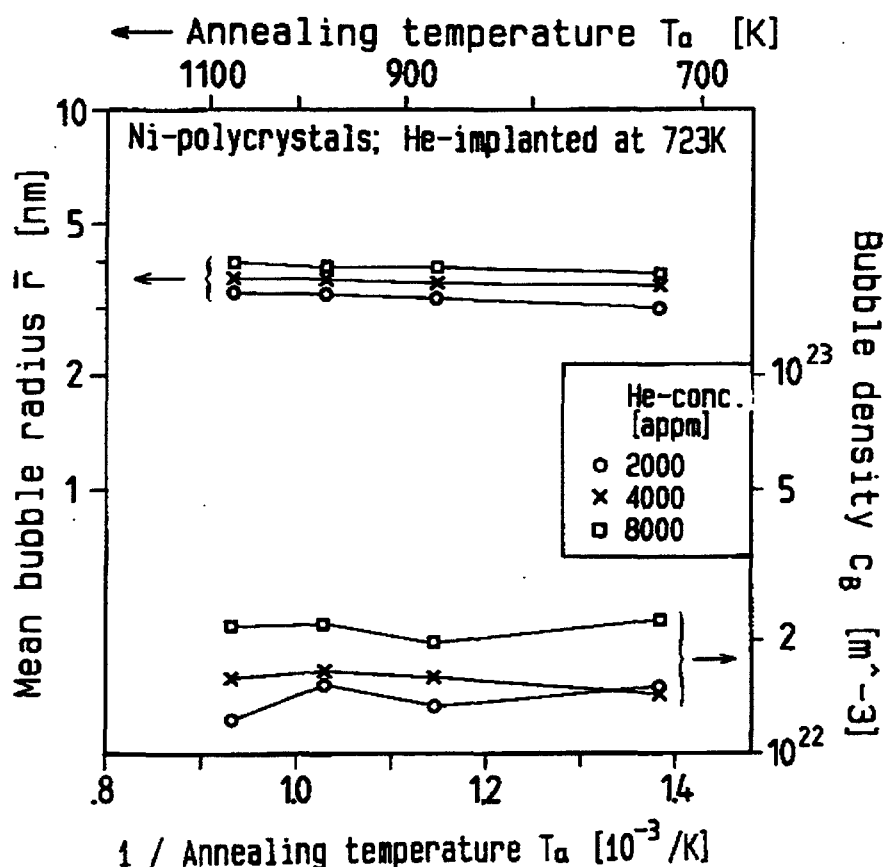


Abb. 4.14: Arrheniusplot des mittleren Blasenradius \bar{r}_B und der Blasendichte c_B in Nickel aus Röntgenkleinwinkelstreuexperimenten. Die Proben werden bei 723 K zur angegebenen Heliumkonzentration implantiert und isochron (2h) in 50 K-Schritten angelassen und etwa jede 100 K gemessen. (Aus [63]).

peraturbereich bis 1073 K praktisch konstant. Es tritt also weder Vergrößerung durch Ostwald-Reifung, die durch den Überdruck und den Leerstellenmangel unterdrückt ist, noch durch Wanderung und Koaleszenz auf. Letzteres ist damit zu erklären, daß - anders als nach Kaltimplantation und Temperung - nach Hochtemperaturimplantation die Blasendichte durch die geänderte Keimbildung viel kleiner ist und folglich die Blasen größer sind, also viel unbeweglicher sind. Beide Faktoren verringern die Vergrößerungsrate durch MC.

Auch bei Anwesenheit einer äußeren Spannung und nicht zu hohen Verformungsraten, z.B. bei Kriechversuchen nach Hochtemperaturheliumimplantation, wie sie im nächsten Kapitel beschrieben werden, ist die Vergrößerung der Matrixblasenstruktur nur äußerst langsam. Dies geht aus einigen wenigen vergleichenden Messungen der Blasenparameter direkt nach der (Hochtemperatur-) Heliumeinbringung, also vor dem mechanischen Test, und nach Ende des Kriechtests hervor [64, 65].

Kapitel 5

Heliumversprödung

Einbringung von Helium (oder auch von anderen Edelgasen) führt oberhalb etwa $0.45 T_M$ praktisch in allen metallischen Materialien zu teilweise drastischen Versprödungseffekten. Ursache sind die Gasausscheidungen (Blasen), die aufgrund diffusiver Vorgänge wachsen können, wie in den vorigen Kapiteln gezeigt wurde. Bei Anwesenheit einer effektiven Leerstellenübersättigung, verursacht z.B. durch eine anliegende (Zug-) Spannung, kann dieses Wachstum in bezug auf Leerstellen instabil werden. Da sowohl Leerstellenverfügbarkeit als auch Diffusion im genannten Temperaturbereich in Korngrenzen höher ist als in der Matrix, sind von diesem instabilen Wachstum vor allem Korngrenzenblasen betroffen. Dies führt dann zu der beobachteten Versprödung, die nicht nur durch eine Reduktion der Duktilität, teilweise bis unterhalb von 1% Bruchdehnung, charakterisiert ist, sondern bei mechanischen Versuchen mit kleiner Dehnungsrate (Kriechen, Niederfrequenzermüdung) auch durch ebenso drastischen Verkürzungen der Zeiten bis zum Bruch. Der Bruchmodus ist in allen Fällen dann interkristallin, also ein Versagen der Korngrenzen.

In diesem Kapitel sollen zuerst die theoretischen Vorstellungen für die Ursache des instabilen Wachstums (Modell des kritischen Radius) sowie verschiedene Wachstumsgesetze der zu Poren umgewandelten Heliumblasen vorgestellt werden. Anschließend soll der experimentelle Nachweis des kritischen Radius beschrieben werden.

Der Hauptteil dieses Kapitels ist einen Überblick über die Heliumversprödungseffekte in Reaktorstrukturmaterialien (meist hochwarmfeste Edelstählen) gewidmet, wobei beispielhaft die Abhängigkeit der Versprödung von verschiedenen äußeren Parametern wie Temperatur, Heliumkonzentration, Implantationsrate, äußere Spannung, Materialmikrostruktur, Versuchsart gezeigt wird. Dabei wurden nicht nur die mechanischen Kenndaten gemessen, sondern auch aufwendige Mikrostrukturuntersuchungen (TEM, SEM) durchgeführt, um Korrelationen zwischen mechanischen Eigenschaften und Mikrostruktur, vor allem der des Heliums, zu schaffen sowie durch Vergleich mit der Theorie bestimmte Modellvorstellungen zu bestätigen oder zu entkräften.

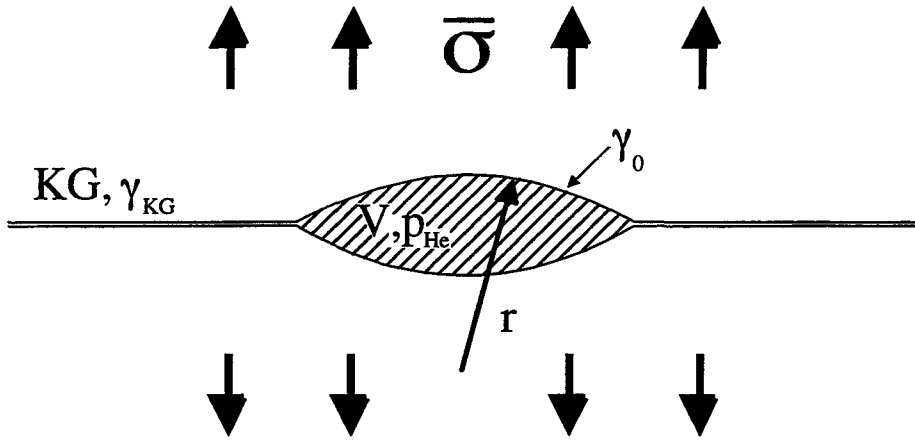


Abb. 5.1: Heliumblase mit Volumen V und Gasdruck p_{He} in einer Korngrenze, die unter der Normalspannung $\bar{\sigma}$ steht (schematisch).

5.1 Modell des kritischen Radius

Die Stabilität einer Heliumblase ist bestimmt durch ihren Gasinhalt und durch die effektive Leerstellenübersättigung, induziert z.B. durch Bestrahlung (Schädigung) oder durch eine wirkende Spannung $\bar{\sigma}$. Diese Spannung $\bar{\sigma}$ ist für Grenzflächenblasen (z.B. Korngrenzen) die senkrecht zur Grenzfläche wirkende Spannung, für Matrixblasen die hydrostatische Spannung. (Im folgenden unterscheiden wir nicht mehr zwischen wirkender Spannung $\bar{\sigma}$ und von außen angelegter Spannung σ !) Für Korngrenzenblasen (s. Abb. 5.1), auf die sich die folgende Beschreibung beschränkt, hat die Änderung der freien Energie F durch die Einbringung der Blase drei wesentliche Beiträge [66]: Die Änderung der freien Energie a) durch Bildung von Blasenoberfläche und durch Vernichtung von (Korn-) Grenzfläche, F_0 , b) durch Einbringung des (Helium-) Gases, F_G , und c) durch die von der anliegenden Spannung geleistete Arbeit $-\sigma V$, um die ehemals in der Blase befindliche Materie in die umgebende Korngrenze zu bringen. $V = F_v \cdot r^3$ ist das Blasenvolumen, F_v ein geometrischer Faktor, der auch die Beschreibung von nicht kugelförmigen Blasen zulässt ($F_v \leq \frac{4\pi}{3}$) und r der Krümmungsradius des betrachteten Oberflächenelements. Unter der Annahme isotroper spezifischer Oberflächenenergie γ [67] erhält man als treibende Kraft für Blasenwachstum:

$$\frac{\partial F}{\partial V} = -\frac{\partial F_0}{\partial V} - \frac{\partial F_G}{\partial V} + \sigma = -\frac{2\gamma}{r} + P + \sigma \quad (5.1)$$

Daraus läßt sich bei genügend hohen Temperaturen für eine nicht zu große Korngrenzenblase (d.h. die Korngrenze ist eine ideale Leerstellenquelle) eine Gleichung für ihre Volumenwachstumsrate dV/dt ableiten, die in linearisierter Form lautet [68]:

$$\frac{dV}{dt} = 2\pi D_{\text{KG}} \delta \frac{\Omega}{kT} \left(-\frac{\partial F}{\partial V} \right) = 2\pi D_{\text{KG}} \frac{\delta \Omega}{kT} \left(\sigma + p - \frac{2\gamma}{r} \right). \quad (5.2)$$

Dabei ist D_{KG} die Selbstdiffusionskonstante in der Korngrenze, δ ist die effektive Korngrenzenbreite. Eine Blase ist also stabil, falls die treibende Kraft für Wachstum ver-

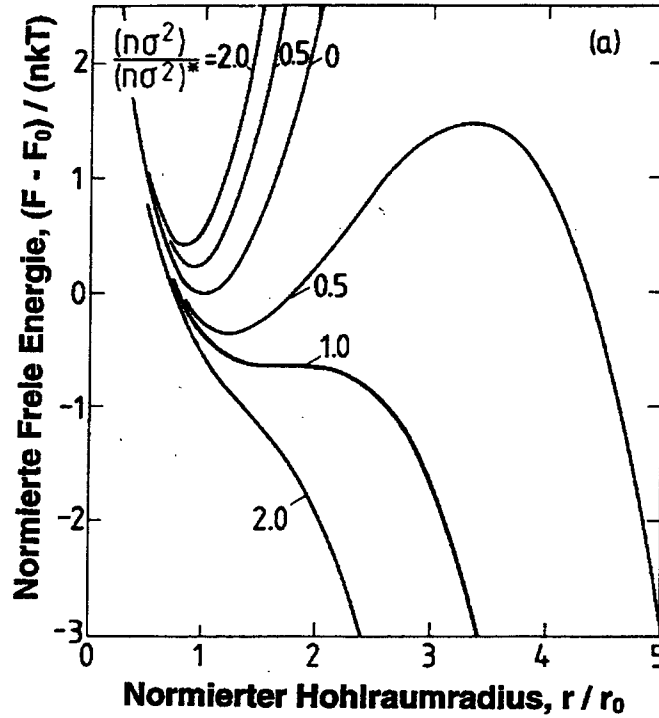


Abb. 5.2: Normierte Freie Energiedifferenz $F - F_0$ in Abhängigkeit des normierten Hohlraumradius r/r_0 bei verschiedenen Werten des Parameters $(N\sigma^2)/(N\sigma^2)^*$ für verschiedene Spannungszustände: Druckspannung (oben), ohne Spannung ($\sigma = 0$) und Zugspannung (unten). (Aus [17].)

schwindet, d.h. mit Gl. 5.1 das Volumen zeitlich konstant ist:

$$\frac{\partial F}{\partial V} = 0 \quad \text{oder} \quad \frac{dV}{dt} = 0$$

Bei gegebener Temperatur ist die Stabilität der Blase abhängig von der Spannung, σ , von der Anzahl der Heliumatome in der Blase, N , und dem Krümmungsradius r . In Abb. 5.2 ist die reduzierte freie Energie $(F - F_0)/NkT$ aufgetragen über dem reduzierten Radius r/r_0 für den Fall eines idealen Gases, d.h. $p(V) = \frac{NkT}{V}$. F_0 und r_0 sind die Gleichgewichtswerte für den spannungsfreien Fall $\sigma = 0$, also $F_0 = F(r_0, \sigma = 0)$ mit $\frac{\partial}{\partial r} F(r, \sigma = 0) = 0$ für $r = r_0$ [17]. Für $\sigma = 0$ ist die Blase immer stabil mit der Gleichgewichtsbedingung $p(r_0) = \frac{2\gamma}{r_0}$. Für $\sigma \neq 0$ sind zusätzliche Kurven eingezeichnet, die durch einen Parameter $(N\sigma^2)/(N\sigma^2)^*$ (s.u.) gekennzeichnet sind. Für Druckspannungen ($\sigma < 0$) sind die Blasen ebenfalls stabil, der Gleichgewichtsradius r_s verschiebt sich zu kleineren Werten mit steigendem Parameter. Für kleine Zugspannungen ($\sigma > 0$) und nicht zu großen N (d.h. $N\sigma^2 < (N\sigma^2)^*$) gibt es zwei Gleichgewichtswerte, einen metastabilen bei r_s und einen instabilen bei r_{kr} . Für $r > r_{kr}$ kann die Blase energetisch ohne Begrenzung wachsen, d.h. mit dem Wachstum senkt sie ihre Energie ab, z.B. durch Leerstellenkonsation, ohne daß weiteres Helium nachgeliefert werden muß,

die Blase geht über in eine Pore. Deshalb nennt man r_{kr} den kritischen Radius für den Blase-Pore Übergang (engl.: bubble-to-void-transition). Für $r < r_{kr}$ kann die Blase auch durch Überwindung der Energiebarriere $\Delta F = F(r_{kr}) - F(r_s)$ in eine Pore übergehen (sekundäre Keimbildung). Für wachsende Zugspannung σ und/oder wachsender Zahl N von Gasatomen in der Blase, d.h. wachsendem Parameter $(N\sigma^2)$, wird die Barriere immer kleiner und r_{kr} und r_s rücken näher aneinander. Für einen bestimmten kritischen Wert $(N\sigma^2)^*$ fallen beide Radien zusammen, die Barriere wird 0. Für noch größere Werte $(N\sigma^2)/(N\sigma^2)^* > 1$ ist eine Blase instabil, d.h. sie wird, eventuell eingeschränkt durch kinetische Effekte (s.u.), unbegrenzt als Pore wachsen.

Der Zustand $r_s = r_{kr} = r^*$ (r^* ist der minimale kritische Radius und zugleich der maximale Gleichgewichtsradius) wird beschrieben durch die zusätzliche Bedingung

$$\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \Big|_{r=r^*} = 0 \quad \text{neben} \quad \frac{\partial F}{\partial V} \Big|_{r=r^*} = 0 \quad (5.3)$$

Dies führt unter der Annahme von idealem Gas zu

$$r^* = \frac{4\gamma}{3\sigma} \quad \text{und} \quad (N\sigma^2)^* = \frac{32 F_v \gamma^3}{27 kT} \quad (5.4)$$

Für die in diesem Kapitel beschriebenen Mikrostrukturuntersuchungen der Blasen-Größen mittels TEM ist es noch nützlich, einen sog. "relaxierten" minimalen kritischen Radius, $r_0^* = r^*(\sigma = 0)$, einzuführen. Da die TEM-Untersuchungen fast ausschließlich im spannungsfreien Zustand durchgeführt werden, relaxieren die Blasen bei Wegnahme der wirkenden Spannung auf einen kleineren Wert. Für r_0^* gilt [17]

$$r_0^* = r^* / \sqrt{3} \quad (5.5)$$

Für Porenstabilität unter Bestrahlung gelten die gleichen Bedingungen, wobei σ eine die effektive Leerstellenübersättigung beschreibende "chemische" Spannung ist [20].

Der oben für statische Spannung σ , also für Kriechexperimente beschriebene Formalismus läßt sich auch auf dynamische Versuche, z.B. Ermüdungsversuche, erweitern. Allerdings werden wegen der zeitabhängigen Spannung $\sigma(t)$ auch nahezu alle anderen berechneten Stabilitätswerte zeitabhängig und die Theorie dazu wird so aufwendig, daß eine detaillierte Darstellung im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich ist. So sollen nur einige wesentliche Ergebnisse der vor allem von Trinkaus [69, 70] ausgearbeiteten Theorie für isotherme Ermüdung vorgestellt werden:

Unter der Annahme einer mit der Frequenz ν periodisch veränderlichen Spannung mit maximaler Amplitude $\hat{\sigma}$ und einen verschwindenden zeitlichen Mittelwert, $\langle \sigma(t) \rangle_t = 0$, ist eine Blase während der Druckphase natürlich stabil, während sie in der Zugphase, je nach maximaler Amplitude $\hat{\sigma}$, weite Bereiche metastabilen oder sogar instabilen Wachstums durchläuft, was mit beträchtlichen Volumenänderungen verbunden sein kann. Diese müssen durch Leerstellenzufluß und -abfluß gewährleistet werden, die an Leerstellendiffusion und Produktion bzw. Absorption in der Korngrenze geknüpft sind. Während dies bei sehr kleinen Frequenzen, verglichen mit der reziproken

charakteristischen Relaxationszeit τ (also $\nu \cdot \tau \ll 1$) einer Korngrenzenblase gewährleistet ist, kann bei sehr hohen Ermüdungsfrequenzen (d.h. $\nu \cdot \tau \gg 1$) die Blase dem durch die Spannung vorgegebenen Gleichgewichtszustand nicht mehr folgen. Im letzteren Fall wird die Spannungswirkung zunehmend durch den zeitlichen Mittelwert der Spannung bestimmt (bei unseren Annahmen: $\langle \sigma \rangle_t = 0$), während im ersten Fall ab einer gewissen Blasengröße durch dieses "Atmen" der Blase aufgrund von Nichtlinearitäten in der Spannungsabhängigkeit ein Nettowachstum der Blase pro Zyklus auftreten kann, das sich in drastischen Versprödungseffekten (z.B. Abnahme der Zyklen bis zum Bruch) bemerkbar macht, wie in Abschnitt 5.4 experimentell gezeigt wird. Der Übergang zwischen den beiden Fällen ist durch die Bedingung $\nu^* \cdot \tau = 1$ beschrieben, wobei ν^* die dem minimalen kritischen Radius r^* entsprechende Größe ist [70]:

$$\nu^* = K_0 \cdot \frac{\delta \Omega^4 D_{KG} \cdot \delta}{F_V \gamma^3 (kT)^4} \quad (5.6)$$

Bis auf K_0 , eine Konstante, die die Form der periodischen Spannung beschreibt und von der Größenordnung $\approx 3 \cdot 10^{-4}$ ist, sind alle Größen eingeführt. Überraschend ist, daß die kritische Frequenz ν^* nicht vom Gasgehalt abhängt, was dadurch zu erklären ist, daß die für das Nettowachstum verantwortlichen Nichtlinearitäten nur im Bereich des Wachstums wesentlich beitragen, in denen die Wachstumsrate $\frac{dV}{dt}$ von den Leerstelleneigenschaften bestimmt werden, also dort, wo die Blase schon zu einer Pore geworden ist.

Es soll noch erwähnt werden, daß Trinkaus [70] auch kompliziertere Fälle mit

$\langle \sigma(t) \rangle_t \neq 0$ sowie thermische Ermüdung in Anwesenheit von Heliumblasen behandelt hat, ebenso wie Effekte aufgrund von Kriech-Ermüdungs-Versuchen (z.B. Ermüdung mit Haltezeiten), die für einen gepulsten Fusionsreaktor von großem Interesse sind.

5.2 Instabiles Porenwachstum

Für das instabile Wachstum der aus den Blasen entstandenen Poren können im wesentlichen drei verschiedene Fälle unterschieden werden:

- a) Für kleine Porendichten bei nicht zu hohen Spannungen sollte das Volumenwachstum durch die Korngrenzenleerstellendiffusion bestimmt sein. Die Volumenwachstumsrate wird dann durch Gl. 5.2 beschrieben, wobei ab einer gewissen Größe sowohl der Druck p als auch der Term $2\gamma/r$, vor allem jedoch deren Differenz als klein gegen σ vernachlässigt werden können [68, 71, 72]:

$$\frac{dV}{dt} = 2\pi \frac{D_{KG} \delta \Omega}{kT} \sigma \quad (5.7)$$

- b) Bei sehr hohen Spannungen kann die Wachstumsrate durch sog. "Potenzgesetz"-Kriechen verstärkt werden [73, 74]

$$\frac{d \ln V}{dt} \approx \frac{d\epsilon}{dt}(\sigma, t) \quad (5.8)$$

Dabei ist $d\epsilon/dt$ die von Spannung und Zeit abhängige Kriechrate. Dieses durch Kriechen getriebene Wachstum entspricht dem eines (kugelförmigen) Hohlraums in einem zähen Festkörper.

- c) Bei sehr hohen Porendichten kann es durch sog. Gegenspannungen (engl.: backstresses), die die wirkende Spannung reduzieren, zu einer Wachstumsreduzierung kommen, die ebenso wie in b) durch die (makroskopische) Kriechrate bestimmt ist [75, 76, 77]. Ursache für diese Gegenspannungen unterschiedlicher Größe können unterschiedliche Porendichten oder unterschiedliche Wachstumsraten in unterschiedlich orientierten Korngrenzen oder Korngrenzenabschnitten sein. Diese inhomogenen Wachstumsraten verhindern eine inhomogene Verformung, so daß das Wachstum von dem des langsamsten Abschnitts bestimmt wird:

$$\frac{dV}{dt} \approx \frac{d}{\hat{C}_B} \frac{d\epsilon(\sigma, t)}{dt} \quad (5.9)$$

wobei d der Korndurchmesser oder eine charakteristische Größe ist, die die Inhomogenitätsbereiche beschreibt.

5.3 Dauer der "Lebensabschnitte" einer Korngrenzenblase

Am Anfang des Kapitels 4 wurde das "Leben" einer Heliumblase in voneinander getrennte Lebensabschnitte eingeteilt. Für den Fall mit Gasnachlieferung, der für die hier behandelten Korngrenzen praktisch immer gegeben ist, waren dies:

1. Inkubationsstufe (t_I)
2. Keimbildungsstufe (t_K)
3. Durch Heliumgas getriebene Blasenwachstumsstufe (t_B)
4. Instabiles Porenwachstum durch Leerstellenkondensation (t_P)
5. Rißwachstum führt zum Bruch (t_{RiB})

Ordnet man jedem Abschnitt eine Zeit zu, so setzt sich die Bruchzeit t_R (engl.: rupture), z.B. in einem Kriechversuch, aus der Summe der Lebensabschnittszeiten zusammen:

$$t_R = t_I + t_K + t_B + t_P + t_{RiB} \quad (5.10)$$

Wie schon in Kapitel 4 betont, sind t_I und t_K gewöhnlich sehr kurz und gegenüber den folgenden Zeiten vernachlässigbar, vor allem für die bei Implantationen verwendeten hohen Heliumproduktionsraten. Ebenfalls sehr kurz ist bei heliumversprödeten Proben das zum Bruch führende Rißwachstum, das durch Vereinigung von instabil

wachsenden Blasen initiiert wird und wegen der bereits bestehenden Perforation der Korngrenzen sehr schnell abläuft (s. Abb. 1.1). Andernfalls ist die Abhängigkeit der Rißwachstumszeit t_R oft mit einem sog. Monkman-Grant-Verhalten [78] zu beschreiben, d.h. $t_R \propto \left(\frac{d\epsilon(\sigma,t)}{dt}\right)^{-1}$, was - wie weiter unten gezeigt wird - für einige Mechanismen die gleiche Abhängigkeit ist wie von t_P , so daß diese Zeiten zusammengefaßt betrachtet werden können. Bleiben als bruchzeitbestimmende Zeiten t_B und t_P .

Neben dem Wachstumsgesetz braucht man natürlich eine Nebenbedingung, die das Ende der Stufe charakterisiert. Für das gasgetriebene stabile Blasenwachstum ist dies das Erreichen des kritischen Radius oder der kritischen Anzahl von Gasatomen (s. Gl.5.4) für eine mittlere Blase bei gegebener Spannung [17]:

$$\bar{N} = \int_0^{t_B} dt J_{He}(t) / \hat{C}_B(t) = \frac{32}{27} \frac{F_v \cdot \gamma^3}{kT} \sigma^{-2} = N^* \quad (5.11)$$

Sind J_{He} , der Heliumfluß aus der Matrix in die Korngrenze und \hat{C}_B , die Blasendichte in der Korngrenze, unabhängig von der Zeit, so ist $t_B \propto \sigma^{-2}$, wie schon Brailsford and Bullough [79] beschrieben haben. Trinkaus [17] hat für verschiedene Keimbildungsmechanismen in Matrix und Korngrenze die Abhängigkeiten von den verschiedensten Parametern aufgelistet. Die Spannungsabhängigkeit ist für alle Kombinationen bei etwa -3. Dieses Anwachsen liegt an der zeitlichen Abnahme von $J_{He}(t)$ durch den Abschirmeffekt der Matrixblasen. Für die wahrscheinlichste Kombination, sowohl in der Matrix als auch in den Korngrenzen multi-atomare Keimbildung, ergibt sich:

$$t_B \propto (D_{He}^{eff} C_{HeI}^* P_{He}^2)^{1/9} / (\hat{D}_{He}^{4/3} c_{HeV}^{*16/9} \sigma^{8/3}) \quad (5.12)$$

Bemerkenswert ist, daß t_B relativ schwach von den Matrixeigenschaften (D_{He}^{eff} , c_{HeI}) und der Heliumproduktionsrate P_{He} abhängt, jedoch relativ stark von den Eigenschaften in der Korngrenze (\hat{D}_{He} , c_{HeV}^*).

Das instabile Porenwachstum beginnt mit dem Erreichen des kritischen Radius und endet, falls sich durch Verbindung von Poren Mikrorisse bilden. Mit der Annahme Porendichte gleich Blasendichte gilt also $V_P \approx \hat{C}_B^{-3/2}$.

Für die verschiedenen Wachstumsmechanismen für Poren (s. Kap. 5.2) ergibt sich nach Integration [17]:

a) Für diffusionskontrolliertes Wachstum:

$$t_P \approx \frac{kT}{\hat{C}_B^{3/2} D_{KG} \delta \Omega \sigma} \quad (5.13)$$

b) Für durch Kriechen getriebenes Wachstum:

$$t_P \approx -\ln(V^* \hat{C}_B^{3/2}) / \dot{\epsilon}(\sigma) \quad (5.14)$$

mit $V^* = F_v r^{*3} = F_v \left(\frac{4\gamma}{3\sigma}\right)^3$.

c) Für durch inhomogenes Kriechen begrenztes Wachstum:

$$t_P = 1/(\hat{C}_B^{1/2} \cdot d \cdot \dot{\epsilon}(\sigma)) \quad (5.15)$$

Aus den sehr verschiedenen Abhängigkeiten der Lebensabschnitten t_B und t_P von Parametern wie Spannung, Implantationsrate usw. sollte eine Dominanz auf die Bruchzeit t_R durch gezielte Experimente nachzuweisen sein. Dies wird im nächsten Abschnitt 5.4 detailliert beschrieben.

5.4 Exp. Nachweis des kritischen Radius

Bei mehreren Testreihen von In-beam-Kriechversuchen (das sind Kriechversuche während der Heliumimplantation) bei hohen Temperaturen ($T > 1000$ K) in den austenitischen Edelstählen DIN 1.4970 und AISI 316 [80, 81, 82] wurden Spannungsabhängigkeiten der Bruchzeit $t_{Br} \propto \sigma^{-n}$ gemessen, die sich sehr gut mit $n=(3 \dots 4)$ anpassen lassen (Eine detaillierte Beschreibung findet sich in den Abschnitten 5.5). Da diese Abhängigkeiten nahezu mit den Voraussagen für die Spannungsabhängigkeit der Zeit des gasgetriebenen Wachstums bis zum kritischen Radius, $t_B \propto \sigma^{-8/3}$ (s. Abschnitt 5.3) übereinstimmt und für t_P ganz andere Werte für n erwartet werden (diffusiv: $n=1 \dots 2$; bestimmt durch Kriechrate: $n \approx 10$), legt dies den Schluß nahe, daß bei diesen In-beam-Kriechexperimenten die Bruchzeit von der Zeit des gasgetriebenen Wachstums dominiert ist, d.h.

$$t_R \approx t_B \quad \text{und} \quad t_P(+t_{RiB}) \ll t_B \quad (5.16)$$

Eine Bestätigung dieser These sollte durch folgende Experimente möglich sein: Implantiert man ohne angelegte äußere Spannung unter sonst identischen Bedingungen (Annahme: Die durch die Bestrahlung auftretende "chemische" Spannung ist klein!), so wachsen die Blasen stabil (s. Abb. 5.2 für $\sigma = 0$) mit zunehmender implantierter Heliumkonzentration $c_{He}^{tot} = P_{He} \cdot t_{impl.}$ oder Implantationszeit $t_{impl.}$. Führt man dann nach der Implantation Kriechexperimente bei einer konstanten Spannung durch, so sollte die gemessene Bruchzeit bei einer bestimmten Heliumkonzentration drastisch abnehmen; und zwar genau dann, wenn die Heliumblasen nach der Implantation so groß waren, daß nach Anlegen der Spannung der kritische Radius $r^* = \frac{4\gamma}{3\sigma}$ überschritten wird, da die restliche Zeit $t_P(+t_{RiB})$ klein sein sollte, wie die "In-beam"-Experimente gezeigt haben. Für Proben mit geringerer Konzentration und kleineren Blasen als r^* sollte die Bruchzeit durch Wachstum bis zu kritischen Radius bestimmt sein. Diese Zeiten können sehr lang sein, da die Heliumzufuhr in die Korngrenze, J_{He} , nur durch Vergrößerungsprozesse in der Matrix oder durch Mitschleppen von Blasen mit Versetzungen gewährleistet ist. Außerdem können Vergrößerungseffekte in der Korngrenze selbst noch zum Wachstum beitragen.

Diese Experimente sind für beide Materialien gemacht worden [81, 83, 84]. Beispielhaft sollen die Daten für AISI 316 besprochen werden: In Abb. 5.3 sind die Bruch-

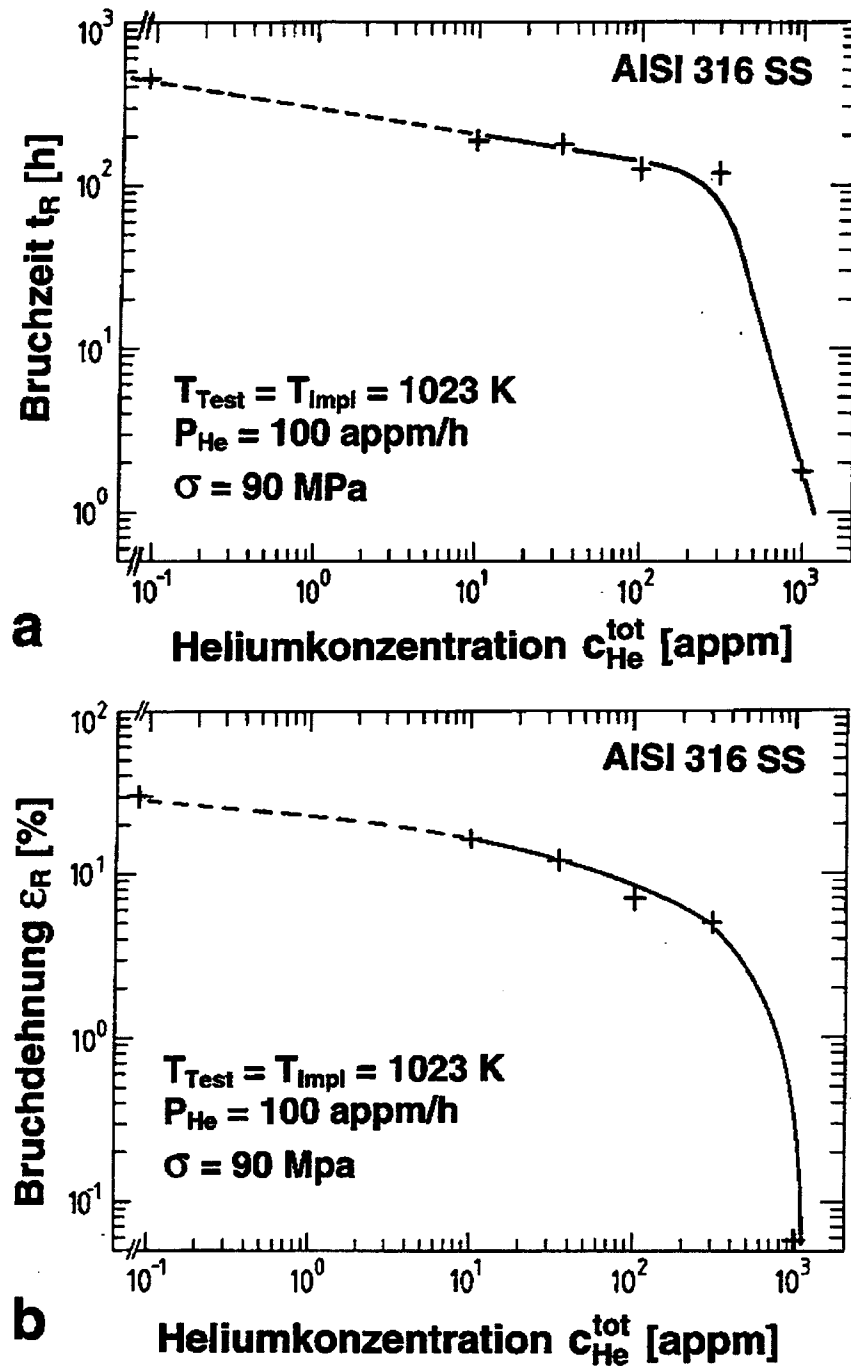


Abb. 5.3: Kriechbruchzeit t_R (a) und -bruchdehnung (b) von AISI 316 SS Edelstahl bei $T=1023 \text{ K}$ und $\sigma = 90 \text{ MPa}$ nach Heißimplantation bei 1023 K bis zur angegebenen Heliumkonzentration $c_{\text{He}}^{\text{tot}}$. (Aus []).

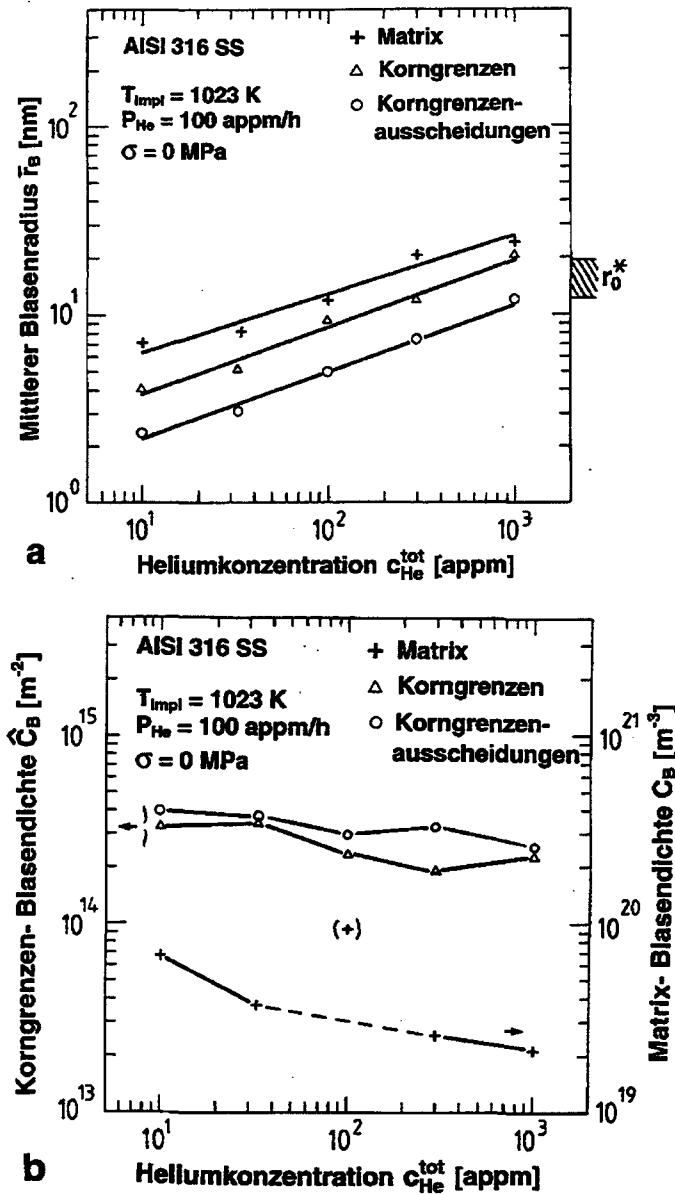


Abb. 5.4: Heliumkonzentrationsabhängigkeit von a) mittlerem Blasenradius \bar{r}_B und b) Blasendichten C_B (Matrix) und \hat{C}_B (Grenzflächen) in AISI 316 SS nach Heißimplantation bei 1023 K für verschiedene Mikrostrukturbereiche: Matrix, Korngrenzen, Oberfläche von Korngrenzenausscheidungen. In a) ist zusätzlich der relaxierte minimale kritische Radius r_0^* für $\sigma = 90$ MPa und $1.5 \text{ N/m} \leq \gamma \leq 2 \text{ N/m}$ eingezeichnet. (Aus [1].)

zeiten und -dehnungen der Nachimplantationskriechexperimente über der implantierten Heliumkonzentration dargestellt. Die angelegte Spannung σ betrug 90 MPa, die Testtemperatur ebenso wie die Implantationstemperatur und die Temperatur der "In-beam"-Versuche 1023 K. Während die Bruchzeit (Abb. 5.3a) mit ansteigender Heliumkonzentration bis 300 appm nur relativ geringfügig, aber stetig gegenüber der der heliumfreien Probe abnimmt (max. Faktor 5), sinkt sie für $c_{\text{He}}^{\text{tot}}=1000$ appm abrupt um mehrere Größenordnungen. Der Bruch erfolgte praktisch im elastischen Bereich und war vollkommen interkristallin. Dieser nach der aufgestellten These erwartete Verlauf, der sich auch in den Bruchdehnungen widerspiegelt (Abb. 5.3b) und für ähnliche Versuche in DIN 1.4970 bei 1073 K (s. Abb. 5.10) ebenfalls gefunden wurde, legt nahe, daß während der Implantation die Heliumblasen bei Konzentrationen zwischen 300 und 1000 appm He den kritischen Radius r^* überschritten haben. Nach Gl. 5.5 beträgt der relaxierte minimale kritische Radius $r_0^* = 4\gamma/3 \cdot \sqrt{3} \cdot \sigma$. Mit $\sigma=90$ MPa und $\gamma=1.5$ - 2.0 N/m in Stahl erhält man $r_0^*=13$ - 17 nm. Mikrostrukturuntersuchungen [81, 83], bei denen die Blasengrößen und -dichten an identisch implantierten Proben ohne Kriechbelastung gemessen wurden, bestätigen diese Aussagen nahezu perfekt. In Abb. 5.4 sind die gemessenen Blasengrößen über der Heliumkonzentration aufgetragen und zwar getrennt nach verschiedenen mikrostrukturellen Bereichen: Matrix, die in diesem Material frei von Ausscheidungen ist, sowie Korngrenzen, bei denen zwischen Blasen in ausscheidungsfreien Abschnitten und solchen, die an den Grenzflächen zu Ausscheidungen lagen, wegen ihrer stark unterschiedlichen Größe unterschieden wurde. Sucht man nun bei den größeren Korngrenzenblasen den Bereich 13-17 nm., so ist die dazugehörige Heliumkonzentration exakt zwischen 300 und 1000 appm! Auch die Existenz einer kritischen Frequenz ν^* für Ermüdungsversuche wurde experimentell nachgewiesen [85, 86]: Sowohl heliumfreie als auch bei 873 K mit 800 appm vorimplantierte Proben aus lösungsglühtem AISI 316 Stahl wurden bei 873 K Ermüdungsversuchen mit einer konstanten Dehnungsamplitude von 1.2%, aber bei verschiedenen Frequenzen unterzogen. Die Anzahl der Zyklen bis zum Bruch ist in Abb. 5.5 über der Frequenz aufgetragen. Während bei den heliumfreien Proben bei Änderung der Ermüdungsfrequenz von 10 Hz auf 0.01 Hz die Zyklenanzahl nur geringfügig abnimmt, um etwa Faktor 2, sinkt sie bei den mit Helium implantierten Proben im Bereich zwischen 3 und 1 Hz um weit mehr als eine Größenordnung, wobei bei der höchsten Frequenz die Lebensdauer nahezu identisch mit der der heliumfreien Proben ist. Die Reduktion in der Lebensdauer war begleitet von einem Übergang von transkristallinem Bruch (T) bei heliumfreien Proben zu einem vollständig interkristallinen Bruch (I) bei implantierten Proben und kleinen Frequenzen. Ein ähnlicher Kurvenverlauf und gleiche Änderungen im Bruchmodus wurden auch noch in einem anderen Stahl beobachtet. Die Versprödung fiel jedoch wegen der größeren Resistenz (dieser japanische Stahl 8205 c.w. ähnelt dem 1.4970 c.w.) nicht so dramatisch aus. Auch das vom Modell beschriebene "Atmen" der Blasen zwischen Druck- und Zugphase der Ermüdung wurde experimentell gefunden [85]: Eine bei 1023 K mit Helium implantierte Probe wurde bei gleicher Temperatur ermüdet.

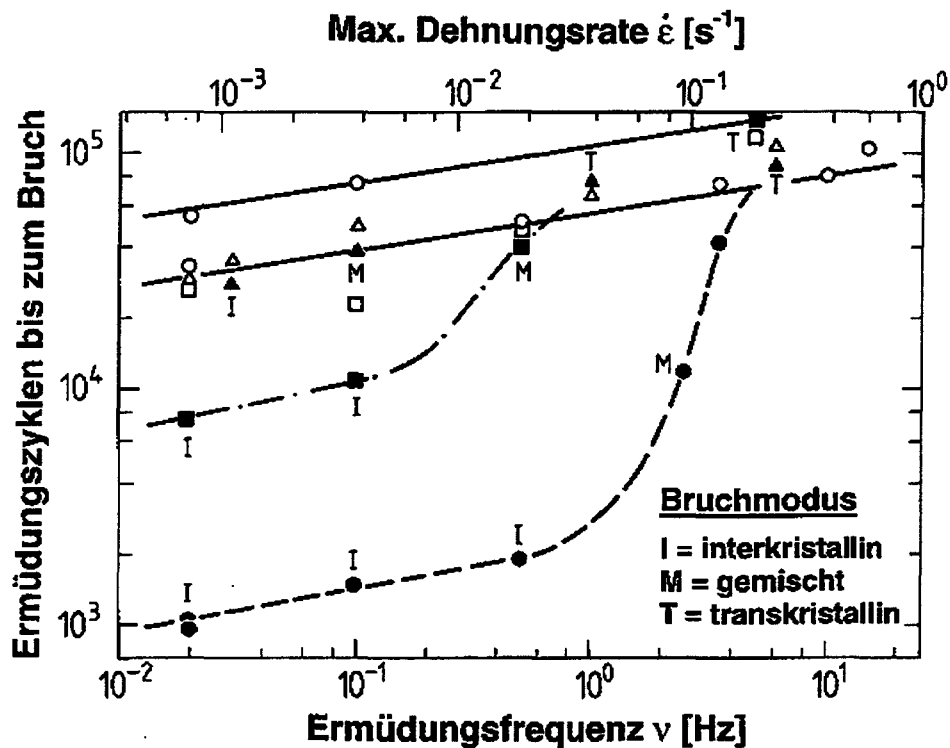


Abb. 5.5: Abhängigkeit der Ermüdungszyklen bis zum Bruch von der Ermüdungsfrequenz für AISI 316 SS (\circ, \bullet) und einem japanischen Stahl 8206 c.w. (\square, \blacksquare) bei 873 K ($\Delta\epsilon=1,2\%$) und für AISI 316 SS ($\triangle, \blacktriangle$) bei 773 K ($\Delta\epsilon=1,4\%$). Die offenen Symbole stehen für heliumfreie Referenzproben, die ausgefüllten für Proben, die bei $T=873$ K mit 800 appm He (\bullet, \blacktriangle) bzw. 400 appm He (\square) vorimplantiert waren. (Aus [85,86,99]).

Da wegen der Implantationstechnik Folienproben von etwa 120 μm Dicke verwendet wurden, wurde die Ermüdung in Biegeversuchen durchgeführt, so daß es bei maximaler Amplitude sowohl Bereiche mit maximaler Zugspannung als auch maximaler Druckspannung gab. In diesem Zustand wurde die Probe nach wenigen Zyklen gestoppt und die Struktur durch schnelle Abkühlung auf RT eingefroren. Danach wurden auf der Zugseite signifikant größere Blasen in den Korngrenzen als auf der Druckseite gefunden, während in der Mitte der Probe, das ist in der spannungsfreien neutralen Zone, wesentlich kleinere, nach der Implantation von der Spannung kaum beeinflusste Blasen gefunden wurden.

5.5 Mechanische Eigenschaften - ein Überblick

Dieser Überblick über die mechanischen Eigenschaftsänderungen durch Helium-Hochtemperaturversprödung (HHTV) wird nicht eine vollständige Beschreibung aller vorhandener experimenteller Daten geben, sondern soll anhand von experimentellen Bei-

spielen den derzeitigen Kenntnisstand über den Einfluß verschiedener Parameter auf die Eigenschaftsänderungen durch Helium darstellen. Die Betonung wird also auf Mechanismenstudien liegen, nicht jedoch auf Arbeiten, die eine möglichst realistische Simulation der in zukünftigen Fusionsreaktoren herrschenden Bedingungen zum Ziel hatten. Da die Jülicher Forschergruppe über lange Jahre das Thema HHTV gerade in bezug auf Mechanismen studiert hat und bei "In-beam"-Versuchen sowie durch diese Technik bedingt auch bei der kontrollierten Hochtemperaturimplantation ($\sigma=0$) eine Vorreiterrolle inne hatte, werden zwangsläufig fast nur eigene Arbeiten in diesem Kapitel als Beispiele herangezogen werden. Bei weitergehendem Interesse möge sich der Leser der immer wieder erschienenen Übersichtsartikel oder Konferenzbände bedienen [87, 88].

Zuerst sollen die verwendeten Materialien und ihre Mikrostruktur beschrieben werden. Dann wird ein vergleichender Überblick über die Ergebnisse der wichtigsten Testserien gegeben, der vor allem die Abhängigkeiten der Versprödung von Spannung, Heliumkonzentration und Versuchsart behandeln wird. Daran schließt sich eine detaillierte Diskussion über die Abhängigkeiten von der Temperatur, der Mikrostruktur und der Heliumimplantationsrate an.

5.5.1 Materialien

Es werden nur 3 verschiedene Materialien betrachtet, 2 austenitische Edelstähle, DIN 1.4970 und AISI 316 (L), und ein martensitischer Edelstahl, DIN 1.4914. Deren chemische Zusammensetzung kann der Tabelle 5.1 entnommen werden. Gründe für diese Auswahl waren:

(i) Bei reinen Metallen sind sowohl die Verformungsmechanismen als auch die Festigkeiten (benutzbaren Spannungen) gänzlich anders als in den in der Reaktorindustrie verwendeten hochwarmfesten Strukturmaterialien. (ii) Komplexe Materialien wie diese Stähle bieten weitaus größere Möglichkeiten der gezielten Einstellung der Mikrostruktur. (iii) Alle diese Materialien waren (sind) potentielle Kandidaten für einen tatsächlichen Einsatz in zukünftigen (Fusions-) Reaktoren.

DIN 1.4970 ist ein titanstabilisierter Stahl. Charakteristisch für diesen Stahl sind die großen, meist intrakristallinen Titankarbidausscheidungen (primäres TiC) mit $\phi \geq 200$ nm, die sich bei normalen Lösungsglühtemperaturen ($T \leq 1400$ K) nicht auflösen (sondern erst bei etwa 1650 K), und die Möglichkeit der Ausscheidungshärtung durch eine Dispersion von sekundärem TiC (Größe ≤ 10 nm). Dieses sekundäre TiC bildet sich nur heterogen an Versetzungen, so daß zur Dispersionshärtung eine Kaltverformung (10-20%) der Ausscheidungsglühung (bei 873-1073 K) vorausgehen muß. Dieses Material wurde in zwei mikrostrukturellen Zuständen verwendet:

- a) Lösungsgeglüht (2h bei 1373 K) und 13% kaltverformt, im weiteren als 1.4970, 13% c.w. (engl.: cold worked) bezeichnet. Bei diesem Material bildet sich die Matrixdispersion von sekundärem TiC erst bei Hochtemperaturimplantation oder beim Hochtemperaturtest aus, ebenso wie die Ausscheidungsstruktur in den Korn-

Tabelle 5.1: Chemische Zusammensetzung der verwendeten Werkstoffe (in Gewichtsprozent)

	Fe	C	Ni	Cr	Mo	Si	Mn	V	Ti	Nb	P	B	Cu	Co
DIN 1.4970	bal.	0,095	15,0	15,1	1,30	0,31	1,81	0,02	0,3			0,005	0,02	0,02
AISI 316	bal.	0,048	11,43	17,35	2,24	0,59	0,89				0,031			
AISI 316 L	bal.	0,024	12,2	17,8	2,44	0,54	1,78	0,013	< 0,01		0,033		0,21	
DIN 1.4914	bal.	0,132	0,85	10,7	0,75	0,40	0,79	0,22		0,090	< 0,02		0,015	< 0,01

grenzen, die ebenfalls fein verteiltes TiC , aber auch größere Ausscheidungsstrukturen wie M_{23}C_6 und andere Karbide enthalten.

- b) Im zweiten Zustand wurde zusätzlich zu a) eine gezielte Ausscheidungsglühung (24h bei 1073 K) durchgeführt, so daß die bei a) während des Versuchs ablaufende Ausscheidungsbildung für diesen Fall schon vor dem Versuch abgeschlossen war. Da diese Ausscheidungsstruktur - vor allem das sekundäre TiC - bei weiteren thermischen Behandlungen nur sehr wenig vergrößert [89, 90], hat man während der ganzen Versuchszeit eine sehr stabile Mikrostruktur. Diese Behandlung war unser Standardzustand, er wird im weiteren als 1.4970 s.c (engl.: standard condition) bezeichnet.

AISI 316 ist ein sehr weit verbreiteter Stahl (die deutsche entsprechende DIN Bezeichnung ist DIN 1.4401/1.4436 [91], der zwar unter Normalumständen voll austenitisch ist, aber im Gegensatz zum DIN 1.4970 näher an der Phasengrenze zum Ferrit liegt. Daher zeigt er, vor allem in der Niedrig-Kohlenstoffversion, 316 L (=DIN 1.4404 / 1.4435) [91], unter Bestrahlung oder nach längerer Alterung die Tendenz, neben Karbiden (M_{23}C_6 u.a.) auch Ferrite auszuscheiden. Diese Ausscheidung erfolgt vor allem in den Korngrenzen, so daß die Matrixhärtung durch Mischkristallhärtung gegeben ist. Dieses Material wurde in mehreren Mikrostrukturvarianten benutzt:

- a) Die Standardbehandlung des AISI 316 - im folgenden 316 oder 316 s.c. genannt - war: 50% Kaltverformung, Lösungsglühen 2h bei 1323 K, Abschrecken, Alterung 24h bei 1073 K und langsames Abkühlen. Durch diese Behandlung erreichte man ein relativ homogenes Gefüge mit nahezu versetzungsfreien Körnern von im Mittel 30 – 40 μm Größe sowie eine etwa 50%ige Belegung der Korngrenzen mit großen (≥ 100 nm), blockförmigen Ausscheidungen, meist M_{23}C_6 .
- b) Die kohlenstoffarme Version AISI 316L wurde im kaltverformten Zustand verwendet - im weiteren 316L, 20% c.w. genannt. Statt der Alterung nach der letzten Lösungsglühung wurde das Material 20% kaltverformt, d.h. die Matrix war von

einem sehr dichten Versetzungsnetzwerk geprägt, das bei Anwesenheit von Heliumblasen auch bei Hochtemperaturtests sehr stabil war. Wie schon beim 1.4970, c.w., setzt auch hier die Ausscheidungsbildung, bevorzugt in den Korngrenzen, erst bei der Hochtemperaturbehandlung ein - Implantation oder mechanischer Test. Wegen des geringeren Kohlenstoffgehalts waren die $M_{23}C_6$ -Ausscheidungen im Mittel kleiner und weniger zahlreich.

Neben diesen Austeniten wurde auch der vollständige martensitische Edelstahl DIN 1.4914 untersucht, ein Niob-stabilisierter 12%Cr-Stahl mit abgesenktem Stickstoffgehalt. Die Wärmebehandlung war: Austenitisieren bei 1350 K für 0.5h, Abschrecken, Anlassen bei 973 K für 2h und langsames Abkühlen. Diese Behandlung optimiert die Duktilitätseigenschaften dieses Martensits. Die Mikrostruktur besteht aus den für diesen kohlenstoffarmen Martensit charakteristischen langen Nadeln oder Lanzetten (engl.: lath), welche zu Schichtbündeln gepackt parallel den $\{111\}$ -Ebenen des ehemaligen Austenits ausgerichtet sind. Dabei kommen in einem ehemaligen Austenitkorn ($\phi \approx 25 \mu\text{m}$) mehrere verschiedene Richtungen vor. Die Martensitnadeln sind im Mittel $1 \mu\text{m}$ dick und $5 \mu\text{m}$ lang [92, 93]. Ebenso wie im 1.4970 gibt es eine Vielzahl verschiedener Ausscheidungen [92, 93]: Neben großen, primären NbC ($\phi \approx 1 \mu\text{m}$, bei Lösungsglühen im wesentlichen stabil) scheiden sich durch die Wärmebehandlung an den vielen Grenzflächen (ehemalige Austenit-Korngrenzen, Lanzettenbündelgrenzen, Lanzettengrenzen) vor allem größere $M_{23}C_6$ -Partikel und viele kleinere, darunter Niobenthaltende Partikel vom Typ MC und M_6C aus. Eine Dispersion von NbC in der Matrix (ähnlich der von TiC in 1.4970) wurde jedoch nicht gefunden.

Allen Materialien gemeinsam war die Probenform: Es wurden (wegen der begrenzten Reichweite der implantierten α -Teilchen) Folienproben von 90 – 125 μm Dicke verwendet. Die Kriechproben waren 10 mm lang und 2 mm breit, die Ermüdungsproben 2 mm lang und 1-2 mm breit. Voruntersuchungen an nicht implantierten Proben ergaben gute Übereinstimmung der mechanischen Kennwerte mit Vollproben, falls die Korngröße des untersuchten Materials kleiner als ein Drittel der Dicke waren [14, 15], für unsere Proben also kleiner 30 – 40 μm , was in allen Fällen gewährleistet war. Einzig die Bruchdehnungen sind wegen der Geometrie gegenüber dem Vollmaterial reduziert, vor allem bei hoher Duktilität. Bei durch Helium versprödeten Proben war dies von untergeordneter Bedeutung.

5.5.2 Vergleichender Überblick der Kriecheigenschaften

Dieses Kapitel ist zweigeteilt: Erstens ein Vergleich der verschiedenen Versuchsarten an einem Material, zweitens ein Vergleich zwischen den verschiedenen Materialien für die wichtigste Versuchsart, dem "In-beam"-Kriechen.

Abb. 5.6 zeigt die Spannungsabhängigkeit der Bruchzeit von Kriechversuchen bei $T=1023 \text{ K}$ und Abb. 5.7 die dazugehörigen Bruchdehnungen für die verschiedene Testmoden [81, 82]:

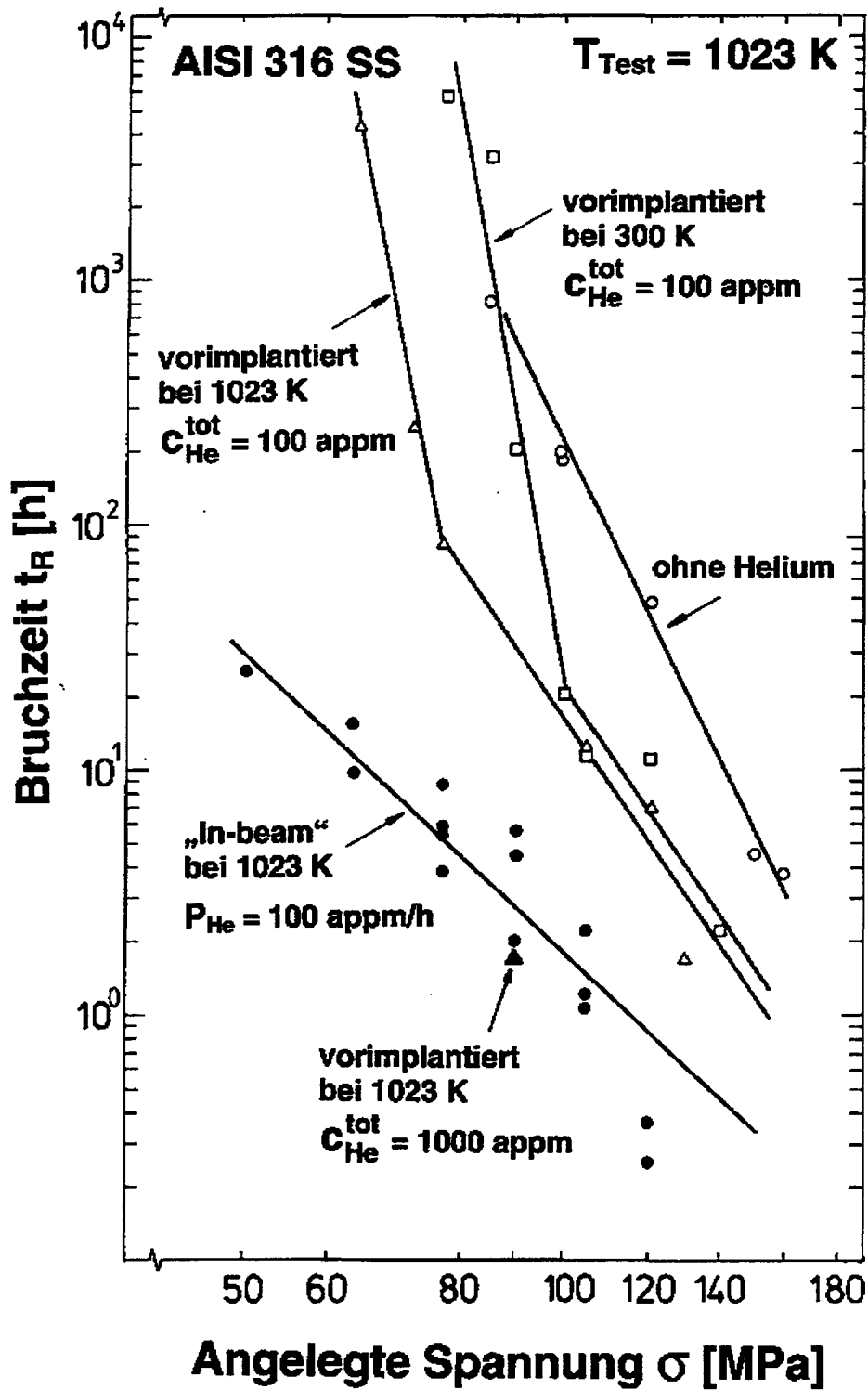


Abb. 5.6: Abhängigkeit der Bruchzeit t_R von der angelegten Spannung σ bei Kriechversuchen in AISI 316 SS für verschiedene Versuchsbedingungen. (Aus [81-83]).

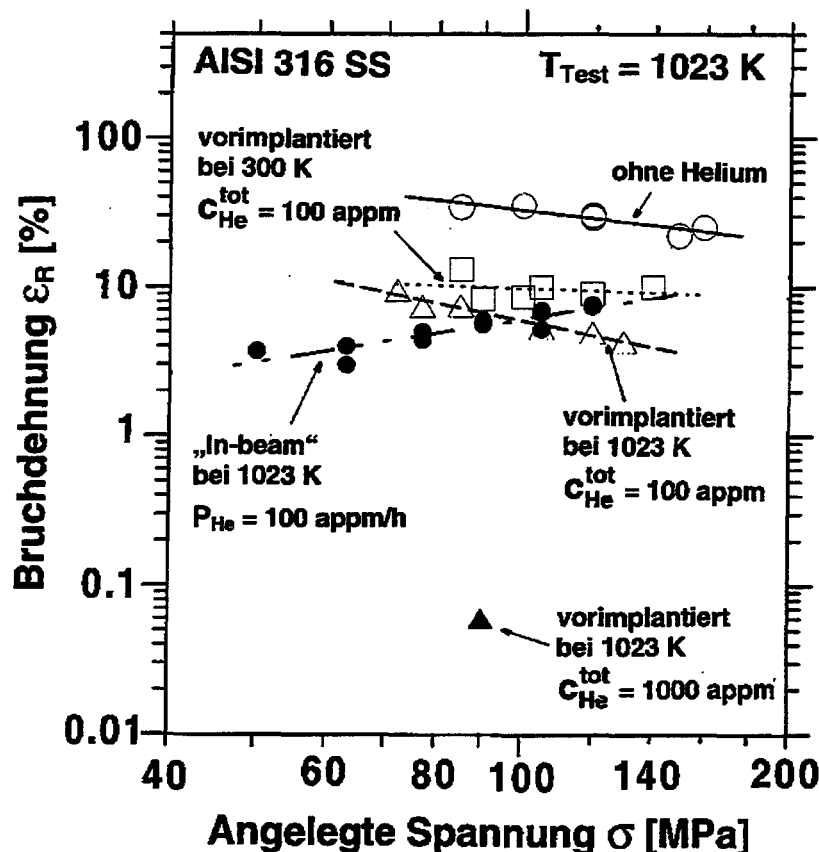


Abb. 5.7: Abhängigkeit der Bruchdehnungen ϵ_R von der angelegten Spannung σ bei Kriechversuchen in AISI 316 SS für verschiedene Versuchsbedingungen. (Aus [81-83]).

- a) Ohne Helium erhält man die für Austenite im Hochtemperaturbereich charakteristische starke Spannungsabhängigkeit ($t_R \propto \sigma^{-9}$). Die Dehnungswerte zeigen eine hohe Duktilität mit etwa 30% Bruchdehnung. Der Bruchmode war fast 100% transkristallin mit hoher Einschnürung [81].
- b) Eine Reihe von Proben wurde bei Raumtemperatur mit 100 appm He implantiert und dann bei 1023 K einem Kriechtest unterzogen. Dieser Testmodus ist der in der Literatur am häufigsten beschriebene und angewandte Modus zur Untersuchung von HHTV. Die Bruchdehnung liegt im gesamten untersuchten Spannungsbereich bei etwa 10%, also eine Reduzierung auf 1/3 der Werte ohne Helium (s. Abb. 5.7). Die Bruchzeit ist bei hohen Spannungen ebenfalls um etwa den Faktor 3 reduziert, allerdings nimmt die "Versprödung" mit abnehmender Spannung bis zu etwa einer Größenordnung zu (bei etwa 100 MPa). Danach verstärkt sich die Spannungsabhängigkeit der Bruchzeit, so daß man bei kleineren Spannungen (etwa 80 MPa) keine Reduzierung der Bruchzeit findet und bei noch kleineren Spannungen davon ausgehen muß, daß die Lebensdauer sogar länger

ist als ohne Helium. Diese "Erholung" der Bruchzeit ist jedoch nicht gleichbedeutend mit der Abwesenheit der Heliumversprödung, wie man aus den noch immer niedrigen Dehnungen und der Tatsache ersehen kann, daß alle mit Helium beladenen Proben dominant interkristallin brechen (s. Abb. 5.8) mit der für Heliumversprödung typischen "schwammartigen" Bruchoberfläche. Sie ist vielmehr eindeutig durch eine mit abnehmender Spannung zunehmend reduzierter Kriechrate [81] zu erklären, die stärker ausfällt als aus dem Kriechgesetz für heliumfreie Proben erwartet. Dies bedeutet, daß mit abnehmender Spannung eine zunehmende Matrixhärtung durch die Heliumblasen auftritt. Diese Wirkung der Heliumblasen ist auch in Zugversuchen durch eine Erhöhung der Streckgrenzen nachgewiesen worden.

- c) Eine weitere Serie von Proben wurde bei hoher Temperatur, 1023 K, ohne äußere Spannung ebenfalls mit 100 appm Helium implantiert und dann wiederum bei 1023 K in Zeitstandsversuchen in Abhängigkeit von der äußeren Spannung getestet. Der Versprödungseffekt ist verstärkt, jedoch ähnlich wie nach Raumtemperaturimplantation. Die Bruchdehnung ist nochmals halbiert (ca. 5%). Der Härtungseffekt setzt bei wesentlich tieferen Spannungen ein, so daß für Spannungen kleiner 80 MPa eine Reduktion der Bruchzeit von ein bis zwei Größenordnungen bei gleicher Spannung gegenüber den bei Raumtemperatur implantierten Proben auftritt. Auch bei dieser Testreihe waren alle Brüche interkristallin.
- d) Eine Reihe von weiteren Proben wurde "In-beam" getestet, d.h. der Kriechversuch wurde während der Heliumimplantation durchgeführt. Im Gegensatz zu den nach Vorimplantation durchgeführten Versuchen ist bei "In-beam"-Versuchen die Heliumkonzentration beim Bruch nicht konstant, sondern proportional der Bruchzeit t_R . Da mit einer konstanten Rate, 100 appm/h, implantiert wurde, variierte die Heliumkonzentration zwischen 100 appm ($t_R=1h$) und 2500 appm ($t_R=25h$). Der größte Unterschied zu den anderen Kurven ist die stark geänderte Spannungsabhängigkeit, sowohl bei der Bruchzeit als auch bei der Bruchdehnung: Die Bruchzeiten lassen sich mit $t_R^{IB} \propto \sigma^{-3.5...4}$ beschreiben, die Bruchdehnung nimmt mit abnehmender Spannung immer mehr ab, d.h. auch mit zunehmender Heliumkonzentration.
- e) Hinzuweisen wäre noch auf den einzelnen Punkt in den Abb. 5.6 und 5.7, der Bruchzeit und Bruchdehnung der mit 1000 appm Helium bei 1023 K vorimplantierten Probe aus Abb. 5.3 darstellt. Gegenüber den Werten bei 100 appm ist die Versprödung deutlich größer und die Werte sind kleiner als die entsprechenden Werte der "In-beam"-Versuche, sowohl - wie hier eingezeichnet - bei gleicher Spannung als auch bei gleicher Heliumkonzentration ($t_R^{IB}=10h$). Dies deutet an, daß man im Prinzip nach Vorimplantation viele Kurven mit konstanter, aber jeweils anderer Konzentration messen müßte, um Heliumversprödung zu charakterisieren und eventuell Aussagen über "In-beam"-Versuche machen zu können.

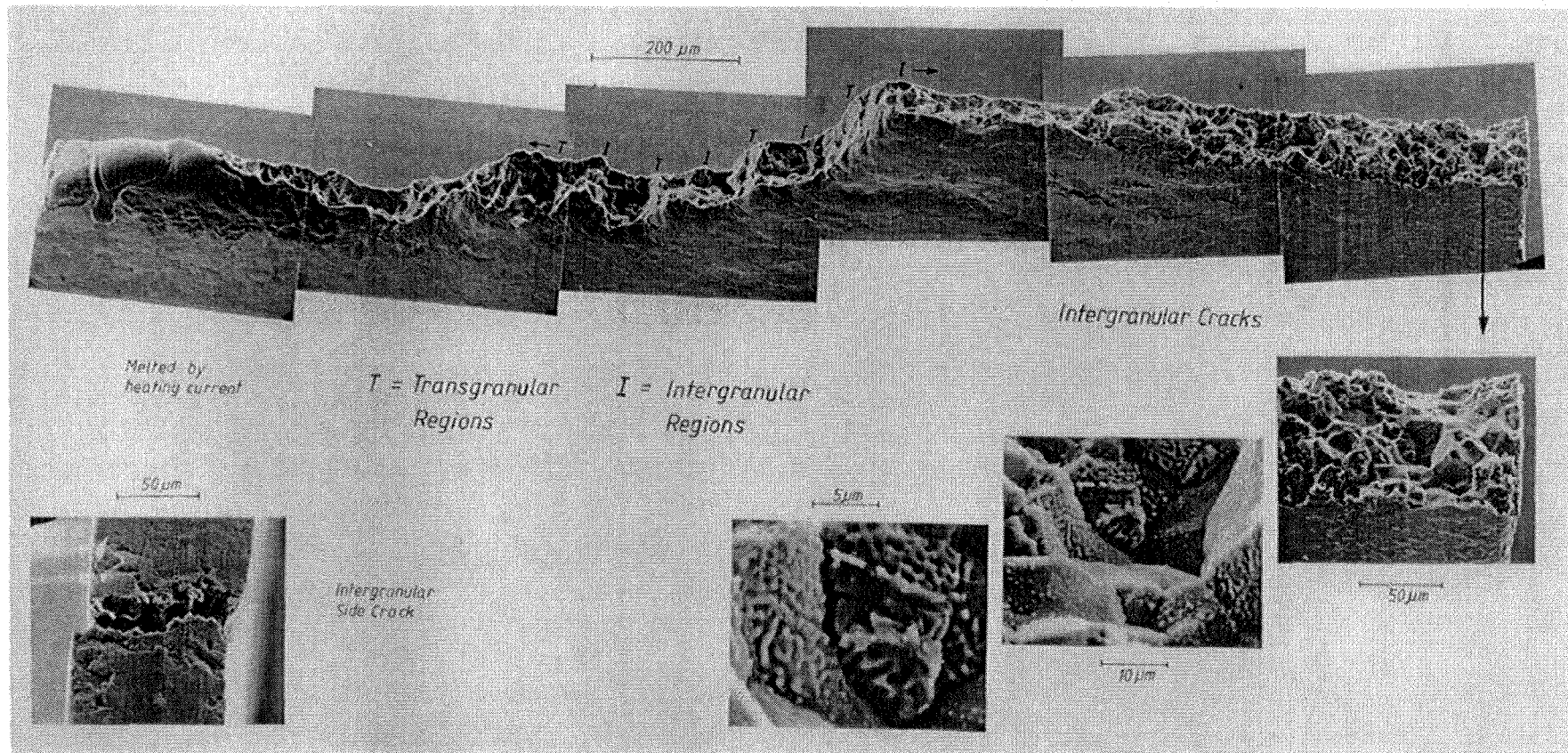


Abb. 5.8: Diese rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen den typischen Verlauf der Bruchfläche einer durch direkten Stromdurchgang geheizten „In-Beam“-Testprobe (hier: AISI 316 SS, getestet bei 1023 K). Die Probe ist dominant interkristallin (I) gebrochen ohne große Einschnürung. In der letzten Phase läuft aufgrund des Versuchsaufbaus und der Reduzierung des Querschnitts durch interkristalline Risse ein schneller Zugversuch ab, der sich in transkristallin (T) gebrochenen Abschnitten äußern kann. Zum Schluß (ganz links) schmilzt die Probe. Vergrößert abgebildet ist die typische schwammartige Oberfläche der ehemaligen Korngrenzen sowie einer der vielen interkristallinen Nebenrisse (links unten).

Wir haben uns in fast allen Fällen auf eine Spannungsabhängigkeit bei konstanter Heliumkonzentration (hier beschrieben) und eine Konzentrationsabhängigkeit bei konstanter Spannung (s. Abb. 5.3) beschränkt - und zusätzlich die "In-beam"-Spannungsabhängigkeit bei konstanter und gleicher Implantationsrate gemessen. Die Implantationsrate stellt einen weiteren wichtigen Parameter dar, der jedoch gesondert besprochen wird (s. Abschnitt 5.5.5).

Die unterschiedlichen Abhängigkeiten lassen sich unter Berücksichtigung, daß ähnliche Testserien an anderen Materialien und bei anderen Temperaturen ($T > 1000$ K) sehr ähnliche Ergebnisse brachten (s. auch Abb. 5.10) [80, 84], wie folgt erklären bzw. diskutieren:

Die Spannungsabhängigkeit der "In-beam"-Bruchzeit liegt nahe der für gasgetriebenes Wachstum von Korngrenzenblasen bis zum kritischen Radius erwarteten σ^{-3} -Abhängigkeit. Auch die abnehmende Bruchdehnung in "In-beam"-Tests ist zu erklären, da die Verformungsrate in der Matrix, die ϵ_R im wesentlichen bestimmt, mit abnehmender Spannung stärker abnimmt als die Bruchzeit zunimmt.

Die dagegen viel größeren Bruchzeiten bei vorimplantierten Proben lassen den Schluß zu, daß - außer bei der 1000 appm Helium-Probe - der für die angelegte Spannung geltende kritische Radius bei der Vorimplantation nicht erreicht wurde. Da trotzdem alle diese Proben interkristallin brechen, muß er irgendwann erreicht worden sein: Entweder durch Vergrößerungsprozesse in der Korngrenze oder/und durch Heliumnachlieferung aus der Matrix durch diffundierendes atomares Helium oder durch Mitschleppen an Versetzungen während der Matrixverformung. Als weiteres wissen wir aus der in Abb. 5.3 abgebildeten und dort diskutierten Konzentrationsabhängigkeit, daß bei diesen hohen Temperaturen die Zeiten für Poren- und Rißwachstum kurz sind. Daraus folgt, daß diese Bruchzeiten durch das Wachstum bis zum kritischen Radius bestimmt sein sollten. Startet man den Kriechtest mit Blasengrößen unterhalb des kritischen Radius ($c_{He}^{tot} \leq 300$ appm) ist $t_R (\approx t_B)$ kaum von c_{He}^{tot} abhängig (s. Abb. 5.3). Die Blasendichte \hat{C}_B bei Hochtemperaturimplantation ist ebenfalls nahezu konstant, fast unabhängig von c_{He}^{tot} (Abb. 5.4). Alle diese Aussagen gelten auch für die Bruchdehnung, die zusätzlich kaum von der angelegten Spannung abhängig ist (Abb. 5.7).

Trinkaus [34] hat für durch Vergrößerung gesteuerte Prozesse die Wachstumszeit bis zum kritischen Radius, $t_B (\approx t_R)$, für verschiedene Mechanismen abgeschätzt: Die geforderte hohe Spannungsabhängigkeit wird durch zwei Mechanismen, das sind Wanderung und Vereinigung von Korngrenzenblasen, kontrolliert durch Oberflächendiffusion, und homogene Ostwald-Reifung in Korngrenzen, nicht erfüllt, während i) Wanderung und Vereinigung, getrieben durch die Kriechverformung, mit

$$t_B = \frac{\epsilon_B}{\bar{\epsilon}(\sigma)} \propto \frac{\sigma^2}{\dot{\epsilon}(\sigma)} \cdot \frac{1}{c_{He}^{tot}} \quad (5.17)$$

und ii) inhomogene Ostwald-Reifung mit

$$t_B \propto \frac{\hat{C}_B^4}{(c_{He}^{tot})^2 \cdot D_{He} \cdot \sigma^8} \quad (5.18)$$

diese Anforderung erfüllen, da $\dot{\epsilon}(\sigma)^{-1}$ (für $\epsilon_R \approx$ konstant oder nur schwach spannungsabhängig) in etwa die gleiche Spannungsabhängigkeit hat wie t_R . Die geforderte Abhängigkeit von totalem Heliumgehalt c_{He}^{tot} ist zwar für dieses Material nicht gegeben, jedoch nehmen t_R als auch ϵ_R mit zunehmender Heliumkonzentration ab. Die relativ starke Abhängigkeit von der Korngrenzenblasendichte bei ii) kann für den vorliegenden Fall nicht überprüft werden, da für $c_{He}^{tot}=100$ appm=konst. diese Blasendichte ebenfalls konstant sein sollte, was sogar bei variierender Heliumkonzentration der Fall ist, da \hat{C}_B nur durch die von der Rate, Temperatur und von der Mikrostruktur bestimmte Keimbildungsblasendichte bestimmt ist (s. Kap. 4.1).

Da die Spannungsabhängigkeiten nach Vorimplantation bei Raumtemperatur denen nach Hochtemperaturimplantation sehr ähnlich sind, gelten alle oben aufgeführten Argumente entsprechend mit der Ausnahme, daß man für keine realistische Heliumkonzentration eine Überschreitung des kritischen Radius allein durch Raumtemperaturimplantation und Vergrößerung erwartet.

Grund hierfür sind die wesentlich höheren Blasendichten und entsprechende kleinere Blasengrößen, wie z.B. für Stahl für Matrixblasendichten in Abb. 4.4 dargestellt ist und sich mit Einschränkungen auf Korngrenzenblasen übertragen läßt. Die nach Raumtemperaturvorimplantation früher einsetzende, starke Matrixhärtung durch Heliumblasen läßt sich qualitativ gerade durch diese erhöhte Blasendichte verstehen, da viele kleine Blasen stärkere Hindernisse für Versetzungsbewegung darstellen als wenige große.

Aus diesen Ausführungen ist klar zu entnehmen, daß "In-beam"-Versuche viel besser verstanden sind als die experimentell einfacher zu realisierenden Nachimplantationsexperimente, vor allem solche bei niedriger Implantationstemperatur (kalte Implantation), bei denen wegen der komplexen Vorgänge von Keimbildung und Vergrößerung in Matrix und Korngrenzen die theoretische Beschreibung schwierig und sehr komplex ist. Daher sollen im folgenden "In-beam"-Experimente und - falls hilfreich - Hochtemperaturimplantationsexperimente im Vordergrund stehen.

In Abb. 5.9 sind in sehr komprimierter Weise die Spannungsabhängigkeiten aller "In-beam"-Testserien verglichen. Aufgetragen sind die Bruchzeiten t_R und die Bruchdehnungen ϵ_R , jeweils normiert auf die entsprechenden Werte der heliumfreien Vergleichsproben bei der gleichen Spannung. Anstelle der einzelnen Datenpunkte wurden zur besseren Übersicht Datenbänder eingetragen, deren Breite etwa den mittleren Fehler der Meßwerte repräsentiert. Da "In-beam"-Versuche und die Kriechversuche an heliumfreien Proben wegen der oft sehr unterschiedlichen Standzeiten und der Zeitbeschränkung am Zyklotron nicht immer in den identischen Spannungsbereichen durchgeführt wurden, wurde der jeweils fehlende Wert durch Extrapolation beschafft. Für diese Bereiche, in denen nur 1 Wert des Quotienten als Meßwert vorlag, sind die Brandungen der Bänder gestrichelt eingezeichnet. Diese Informationen kann man auch Tabelle 5.2 entnehmen.

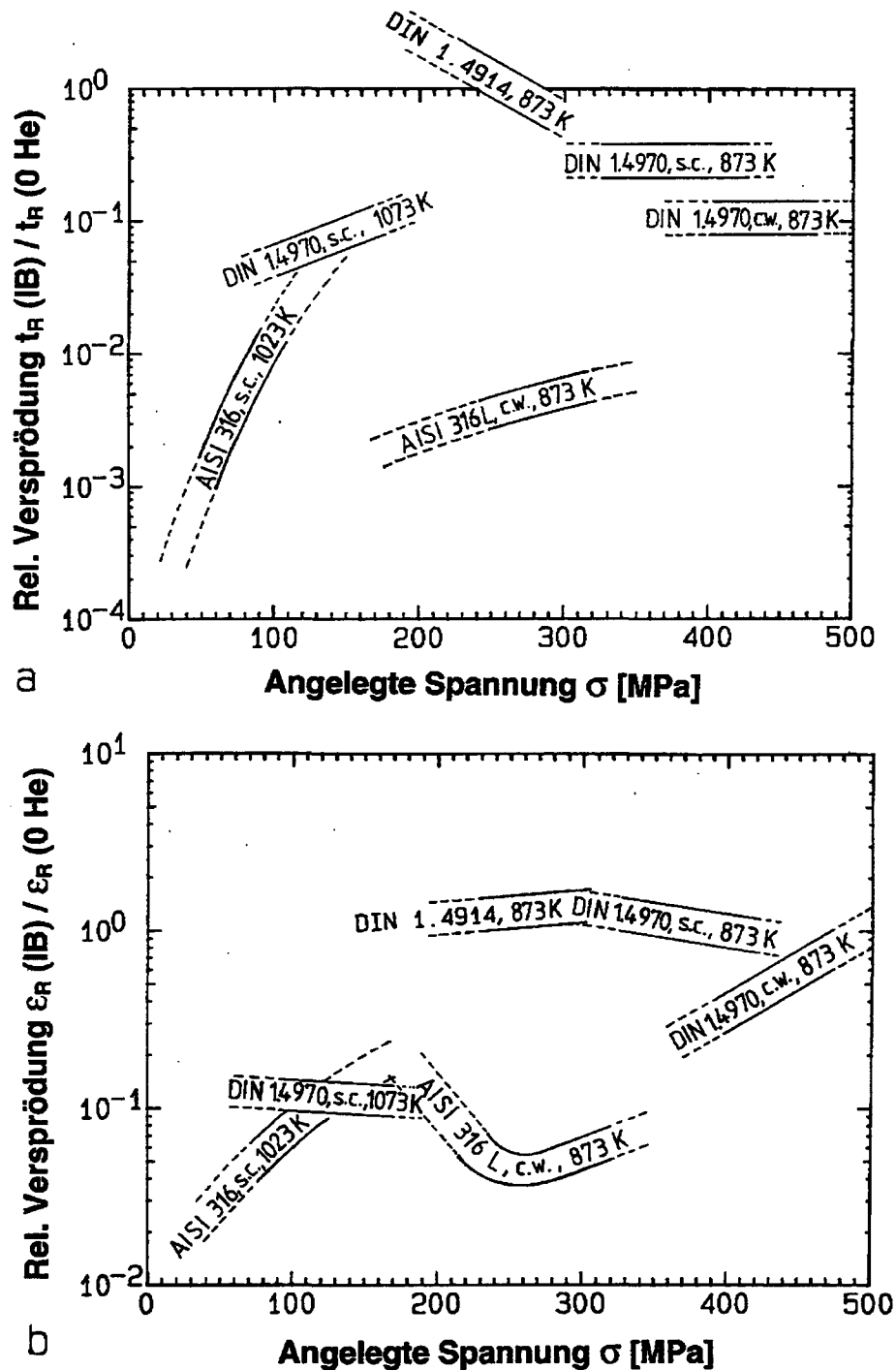


Abb. 5.9: Relative Versprödung in "In-Beam"-Kriechversuchen an verschiedenen Materialien und bei verschiedenen Temperaturen in Abhängigkeit der angelegten Spannung σ : a) Bruchzeit; b) Bruchdehnung. Die Heliumimplantationsrate war in allen "In-Beam"-Versuchen $P_{\text{He}}=100$ appm/h. (Aus [93,95]).

Tabelle 5.2: Experimentelle Daten aller "In-Beam"-Kriechversuche.

Material	Vorbe- handlung	Test Parameter			Meßdaten			
		$T_{\text{test}}[\text{K}]$	Sannungs- bereich $\sigma[\text{MPa}]$	Impl. Rate $P_{\text{He}}[\text{appm/s}]$	Bereich der Bruchzeiten $t_R [\text{s}]$	Bereich der Bruchdeh- nungen $\epsilon_R [\%]$	Helium- Konzentration $c_{\text{He}}^{\text{tot}} [\text{appm}]$	Bruch- art T,M,I
DIN 1.4970	s.c. $\hat{=}$ s.a.+ 13%c.w. + 1073K, 24h	1073	99-175	$3 \cdot 10^{-3}$ $-3 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^3$ $-3 \cdot 10^4$	0.5-1.6	15-750	(M),I
DIN 1.4970	s.c.	873	330-420	$3 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^3$ $-3 \cdot 10^5$	5-12	40-8000	T,M,I
DIN 1.4970	c.w. $\hat{=}$ s.a.+ 13%c.w.	873	400-470	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$7 \cdot 10^3$ $-1 \cdot 10^5$	0.8-2	150-1200	M,I
AISI 316	s.c. $\hat{=}$ s.a.+ 1073K 24h	1023	50-120	$3 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^3$ $-9 \cdot 10^4$	3-9	30-2300	I
AISI 316L	c.w. $\hat{=}$ s.a.+ 20%c.w.	873	180-320	$3 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^3$ $-1,3 \cdot 10^5$	0.15-1	30-3500	M,I
DIN 1.4970 (MANET I)		873	230-290	$3 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^3$ $-1,1 \cdot 10^5$	10-25	50-3000	T,(M)

Obwohl der untersuchte Temperaturbereich nur 200 K (873-1073 K) betrug, wurde aufgrund der sehr verschiedenen Zeitstandsfestigkeiten der drei verwendeten Stähle in den verschiedenen Mikrostrukturversionen und der starken Temperaturabhängigkeit des thermischen Kriechens ein Spannungsbereich von 50-500 MPa überstrichen. Noch größere Wertebereiche überstreicht die relative Versprödung, die deswegen in einer logarithmischen Skala aufgetragen wurde. 1 bedeutet keine merkbare Versprödung in den Bruchparametern (obwohl es auch für diese Werte einen Wechsel des Bruchmodus von dominant transkristallin zu dominant interkristallin gibt). In den Bruchzeiten gibt es eine Versprödung bis zu einem Faktor 1000, in den Bruchdehnungen bis zu einem Faktor 100. Bei Bändern, die parallel zur x-Achse laufen, ist die Spannungsabhängigkeit der "In-beam"-Daten die gleiche wie bei den heliumfreien Proben, bei positiver Steigung ist sie niedriger, bei negativer Steigung höher. Folgende Tendenzen lassen sich aus diesen Übersichtsdarstellungen entnehmen:

i) Die Versprödung ist stark materialabhängig: Während beim martensitischen Stahl 1.4914 praktisch keine Versprödung auftritt, ist sie beim 316 sehr stark, während dies beim 1.4970 stark temperaturabhängig ist. Unter Berücksichtigung der sehr verschiedenen Mikrostrukturen könnte man daraus schließen: Je komplexer und feiner die Mikrostruktur ist, desto geringer die Versprödung. Eine detaillierte Diskussion wird in Abschnitt 5.5.4 gegeben.

ii) Die Versprödung in den austenitischen Stählen steigt mit der Temperatur an, obwohl mit steigender Temperatur die Spannung abnimmt und damit der kritische Radius $r^* = (4\gamma/3\sigma)$ zunimmt. Da die spezifische freie Oberflächenenergie γ nur schwach von der Temperatur abhängt, ist die Temperaturabhängigkeit von r^* durch die von σ^{-1} gegeben. Diese wird offensichtlich durch die Temperaturabhängigkeit der KG-Blasendichte, die bei ansonsten gleichbleibenden Parametern die Größe der KG-Blasen bestimmt, überkompensiert.

In den folgenden Abschnitten sollen die Abhängigkeiten von einigen Parametern etwas eingehender diskutiert werden.

5.5.3 Temperaturabhängigkeit

Wie schon im vorigen Kapitel angedeutet, ist die Temperatur ein für die HHTV sehr wichtiger Parameter. Die Versprödung nimmt mit sinkender Temperatur ab, zum einen wegen der unterschiedlichen Temperaturabhängigkeit des kritischen Radius r^* und des mittleren KG-Blasenradius (bei ansonsten gleichen Bedingungen), andererseits ändert sich auch die Dominanz der Bruchzeit t_R durch die Zeit des gasgetriebenen Wachstums bis zum kritischen Radius, t_B , bei Temperaturen ≥ 950 K in eine Dominanz der Bruchzeit durch t_P (das ist die Zeit des instabilen Porenwachstums), bei Temperaturen < 950 K. Dies konnte durch die geänderte Spannungsabhängigkeit $t_R \propto \sigma^n$ in "In-beam"-Versuchen bei 873 K belegt werden [94]: Statt $n=(3..4)$ bei höheren Temperaturen, wurden bei 873 K in allen Fällen für n ungefähr die hohen Werte der unbestrahlten Referenzproben gefunden, außer für den nicht versprödeten martensitischen

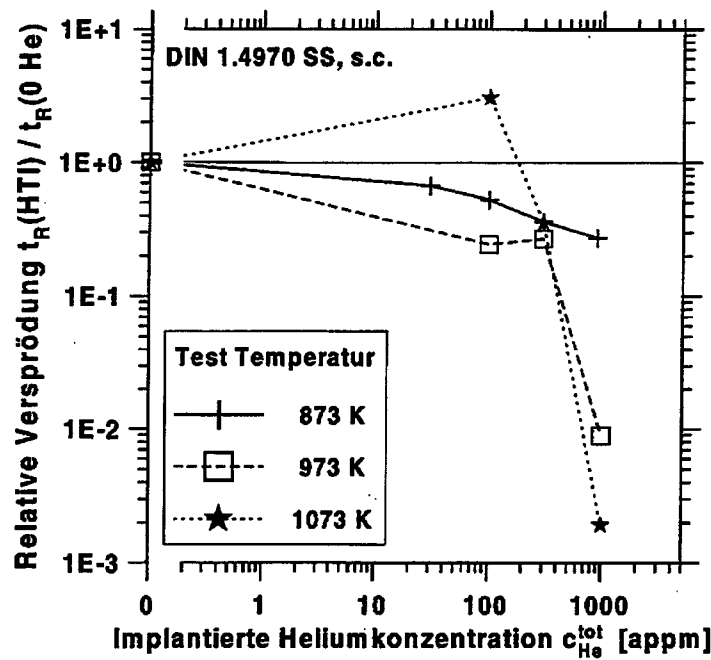


Abb. 5.10: Relative Versprödung der Kriechbruchzeiten in DIN 1.4970 s.c. Edelstahl bei verschiedenen Temperaturen in Abhängigkeit von der vor dem Kriechversuch bei der Testtemperatur implantierten Heliumkonzentration. Bei fester Temperatur waren auch die angelegten Spannungen konstant: $T=873 \text{ K}$: $\sigma=330 \text{ MPa}$; $T=973 \text{ K}$: $\sigma=140 \text{ MPa}$; $T=1073 \text{ K}$: $\sigma=76 \text{ MPa}$. (Aus [84].)

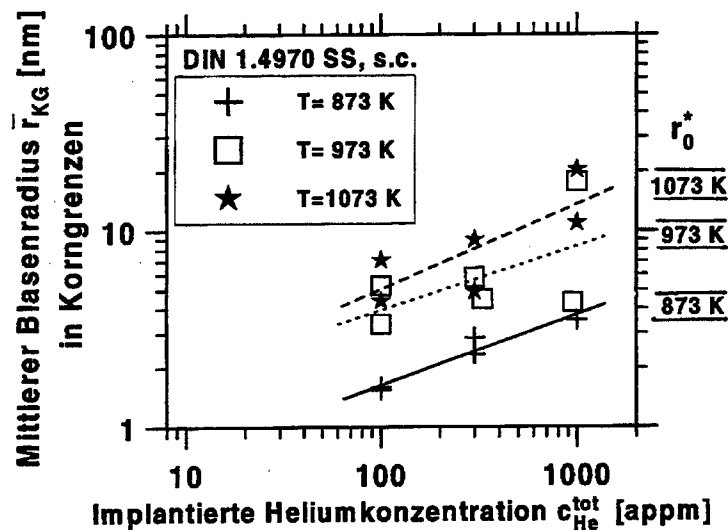


Abb. 5.11: Abhängigkeit des mittleren Heliumblasenradius in Korngrenzen in DIN 1.4970 s.c. Edelstahl bei verschiedenen Temperaturen von der bei der angegebenen Temperatur implantierten Heliumkonzentration. Zusätzlich sind die jeweiligen relativen minimalen kritischen Radien r_0^* eingezeichnet für $1,5 \text{ N/m} \leq \gamma \leq 2 \text{ N/m}$ mit $\sigma=330 \text{ MPa}$ ($T=873 \text{ K}$), $\sigma=140 \text{ MPa}$ ($T=973 \text{ K}$) und $\sigma=76 \text{ MPa}$ ($T=1073 \text{ K}$). (Aus [84].)

Stahl DIN 1.4914, der durch Härtungseffekte eine wesentliche höhere Spannungsabhängigkeit bei "In-beam"-Kriechtests als mit heliumfreien Proben zeigt. Bei den zur Versprödung neigenden Materialien ersieht man dies aus den etwa parallel zur Spannungsachse verlaufenden Bändern in Abb. 5.9. Dies bedeutet für die die Versprödung auslösenden Korngrenzenblasen oder -poren, daß sie nach Erreichen des kritischen Radius nicht mehr sehr schnell wachsen können, sondern daß selbst unter Bestrahlung ("In-beam"!) dieses Wachstum behindert ist. Also bestimmt die Kriechrate das Wachstum der Poren und offensichtlich damit die gesamte Bruchzeit t_R . Eine solche Abhängigkeit wird durch das Wachstumsgesetz in Gl. 5.15 ("Creep constraint growth") beschrieben.

Diese Bedingung, daß bei 873 K $t_P > t_B$ und nicht mehr $t_B \gg t_P$ ist, konnte auch in Nachbestrahlungsexperimenten in Abhängigkeit von der Heliumkonzentration bei konstanter Spannung gezeigt werden [84] (vergleiche Text in Kap. 5.4 zu Abb. 5.3). In Abb. 5.10 ist die Temperaturabhängigkeit solcher Testserien gezeigt: Aufgetragen ist wieder die auf die heliumfreie Referenzprobe normierte Bruchzeit über der bei jeweils der Testtemperatur implantierten Heliumkonzentration. Während für hohe Temperaturen oberhalb einer bestimmten Konzentration ein steiler Abfall zu beobachten ist, was nach der Argumentationskette in Kap. 5.4 bedeutet: $t_P \ll t_B$, fehlt dieser Abfall bei 873 K. Dies legt nahe - zusammen mit der geänderten Spannungsabhängigkeit der "In-beam"-Versuche, daß $t_R \approx t_P > t_B$ ist.

Es könnte natürlich auch sein, daß für die angelegte Spannung (330 MPa) im untersuchten Konzentrationsbereich der kritische Radius noch nicht erreicht wurde. Bei Betrachtung der Blasengrößen in den Korngrenzen, dargestellt in Abb. 5.11 auch für die höheren Temperaturen, ist dieses Argument jedoch nicht sehr stichhaltig: Ähnlich wie beim "316" in Abb. 5.4 wird der "relaxierte" kritische Radius r_0^* (berechnet für $1,5 \frac{N}{m} \leq \gamma \leq 2 \frac{N}{m}$ und die entsprechenden angelegten Spannungen σ) für alle Temperaturen, also auch bei 873 K, für etwa eine Heliumkonzentration von 1000 appm erreicht.

Interessant ist auch noch, daß die Steigung der Anpassungsgeraden an die gemessenen Korngrenzenblasengrößen praktisch für alle Temperaturen gleich ist, etwa 0.35-0.4, während die Blasendichten praktisch konstant sind [84]. Dies deutet daraufhin, daß sich im Temperaturbereich 873-1073 K der Bildungsmechanismus, das ist multi-atomare Keimbildung, nicht ändert.

5.5.4 Abhängigkeit von der Materialmikrostruktur

Zum Studium der Abhängigkeit von der Materialmikrostruktur eignen sich die in Abb. 5.9 dargestellten "In-beam"-Versuchsreihen bei 873 K, da sie bis auf die angelegte Spannung und natürlich die Mikrostruktur unter sonst gleichen Bedingungen, d.h. gleiche Temperatur, Implantationsrate, Heliumkonzentration und Versuchszeit, durchgeführt wurden. Dabei zeigte das martensitische Material "1.4914" keine Tendenz zur Versprödung, sondern aufgrund von Härtungseffekten sogar vor allem bei kleinen Spannungen längere Bruchzeiten als die Referenzproben. Der austenitische Stahl "1.4970, c.w." zeigte eine von der Spannung unabhängige Reduzierung der Bruchzeiten um eine

Größenordnung, während sie beim gleichen Stahl nach Standardbehandlung, "1.4970, s.c." nur um einen Faktor 3-4 abnimmt. Außergewöhnlich hoch war der Versprödungseffekt beim kaltbearbeiteten "316 L, c.w." mit Bruchzeitreduzierungen von mehr als zwei Größenordnungen. Um diese weite Spanne an Versprödungseffekten zu verstehen, wurden sehr detaillierte Untersuchungen der Materialmikrostruktur durchgeführt, über die in Kapitel 5.5.1 berichtet wurde, als auch der Heliumblasenmikrostruktur, die hier beschrieben wird.

Zuerst jedoch eine prinzipielle Bemerkung: Bisher wurde immer der mittlere Korngrenzenblasenradius mit dem kritischen Radius verglichen. Allerdings wurde experimentell festgestellt, daß zur Korngrenzenversprödung nur ein Bruchteil (im Prozentbereich) der Blasen den kritischen Radius überschreiten muß [80, 95]. Solange die Größenverteilungen der Blasen monomodal und von ähnlicher Breite sind, ist der mittlere Radius durch eine Konstante mit diesem (im Detail unbekannten) Bruchteil verknüpft, d.h. die Wahrscheinlichkeitsaussage für Versprödung kann genauso gut an den mittleren Radius geknüpft werden, wobei die Abweichung vom tatsächlichen Grenzradius etwa so groß ist wie die Unsicherheit in der spezifischen freien Oberflächenenergie. Insofern darf die in Abb. 5.4a und 5.11 gezeigte quantitative Übereinstimmung der absoluten Werte von \bar{r}_B und r_0^* nicht überbewertet werden.

Wichtiger ist jedoch die in Abb. 5.4 dokumentierte Abweichung von der Monomodalität beim AISI 316 in eine Bimodalität der Blasengrößen, die auch beim "316 L, c.w." bei 873 K auftrat [81, 83, 96]. Grund für diese bimodalen Größenverteilungen in den Korngrenzen dieses Materials ist - wie schon erwähnt - die inhomogene Ausscheidungsstruktur, die sich bei der kaltbearbeiteten Version erst während des "In-beam"-Versuchs in den Korngrenzen bildet und wegen der um 200 K niedrigeren Temperatur gegenüber dem "316" (Ausscheidungsglühung bei 1073 K) aus wesentlich kleineren Ausscheidungen vom Typ $M_{23}C_6$ besteht. Benutzt man für "316 L, c.w." den mittleren Radius der größeren, nicht an Ausscheidungen sitzenden KG-Blasen statt des mittleren Radius aller KG-Blasen wie bei den anderen Materialien mit monomodaler Größenverteilung, so ergibt sich die in Abb. 5.12 dargestellte Relation jeweils zwischen dem kritischen Radius $r_0^*(\sigma)$ und den gemessenen Größen $\bar{r}_{KG}(\sigma, c_{He}^{tot})$ in Abhängigkeit von der Bruchzeit bzw., wie hier dargestellt, von der beim Bruch implantierten Heliumkonzentration. Für die weniger festen Materialien wie "1.4914" und "316L, c.w." liegt der kritische Radius wesentlich höher als für den sehr kriechfesten "1.4970" in seinen beiden Mikrostrukturvarianten. Je weiter \bar{r}_{KG} vom entsprechenden r_0^* entfernt ist, desto geringer ist die Tendenz zur Versprödung. Bei allen Materialien nimmt diese Entfernung mit steigender Konzentration ab und erreicht bei der höchsten getesteten Konzentration, die allerdings bei den verschiedenen Materialien unterschiedlich ist, ihren kleinsten Wert, d.h. \bar{r}_{KG} erreicht fast den kritischen Radius. Bei kleiner Konzentration ist der Abstand \bar{r}_{KG} zu r_0^* für die kaltbearbeiteten "316L, c.w." und "1.4970, c.w." deutlich kleiner als beim sehr versprödungsarmen "1.4970, s.c." oder dem gar nicht versprödeten "1.4914". Würde man für "316L, c.w." den normalen \bar{r}_{KG} auftragen, würde sich die Entfernung

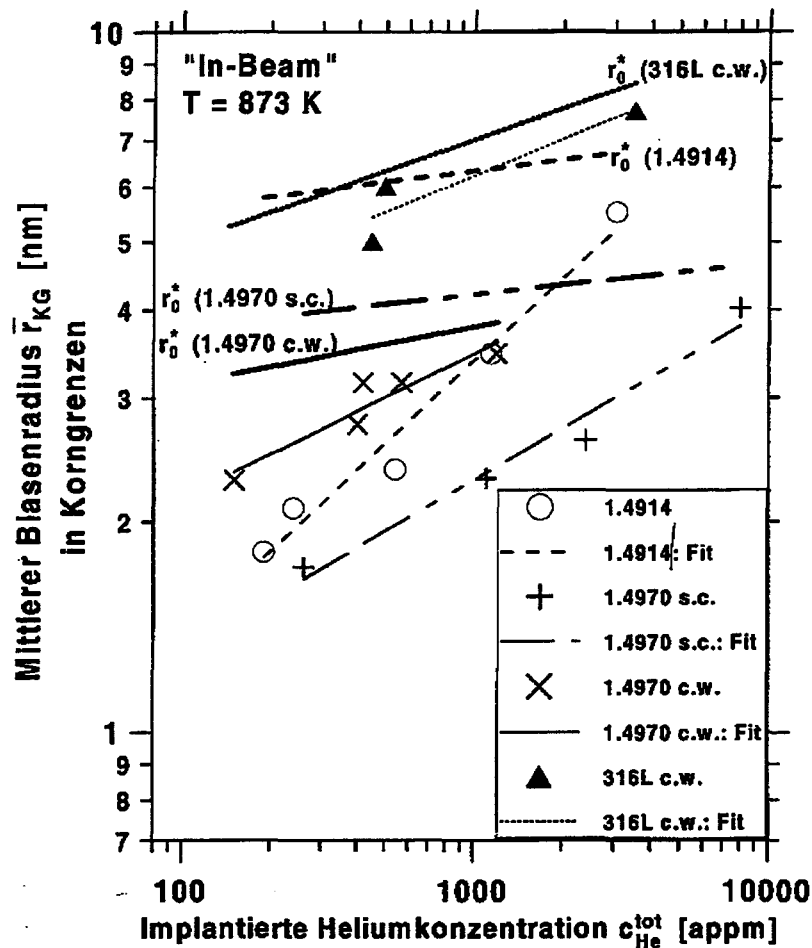


Abb. 5.12: Vergleich des mittleren Heliumblasenradius in Korngrenzen nach "In-Beam"-Versuchen bei $T=873\text{ K}$ in verschiedenen Materialien mit dem jeweiligen relaxierten minimalen kritischen Radius r_0^* in Abhängigkeit von der beim Bruch implantierten Heliumkonzentration. (Aus [94,96].)

zum r_0^* sogar mit zunehmender Konzentration, d.h. auch mit zunehmender Versprödung vergrößern, was natürlich die oben gemachte Interpretation ad absurdum führen würde [94, 96]. Bemerkenswert ist noch, daß \bar{r}_{KG} für "1.4914" sich mit der größten Steigung an r_0^* annähert. Daher könnte man spekulieren, daß auch der Martensit nicht generell heliumversprödungsresistent ist, sondern wegen seiner geringen Kriechfestigkeit einen so großen kritischen Radius hat, daß man zu sehr viel höheren Heliumkonzentrationen gehen müßte als z.B. beim "1.4970, s.c.". Tatsächlich gibt es einige wenige Hinweise für diese Annahme: Da es wegen des geringen Nickelgehalts von Martensiten keine Reaktorbestrahlungen von Martensit mit hohem Heliumgehalt gibt (s. Abschnitt 2.1), können nur Ergebnisse nach He-Implantationen herangezogen werden. Die höchste Heliumkonzentration bei Implantationen waren 2700 appm in "In-beam"-Versuchen und

1000 appm in Nach-Implantationsversuchen [92, 97]: Gegenüber den heliumfreien Proben tritt eine Härtung auf, d.h. Reduktion der Kriechrate, Erhöhung der Bruchzeit, aber auch Reduktion der Bruchdehnung bei deutlich reduzierter Einschnürung mit einigen auf der Bruchfläche sichtbaren Korngrenzenfacetten bezüglich der ehemaligen Austenitkorngrenzen. Die Möglichkeit der Auflösung mikroskopischen eines bezüglich der Lattengrenzen ($\phi \sim 1 \mu\text{m}$) interkristallinen Bruch ist sehr fraglich. Diese Beobachtungen zeigen vielleicht den Beginn einer Heliumversprödung bei hohen Temperaturen auch für den Martensit an.

Ähnliche Argumente bezüglich eines großen kritischen Radius gelten auch für den im gleichen Spannungsbereich getesteten "316L, c.w.", jedoch sind die Korngrenzenblasen vor allem bei kleinen Konzentrationen wesentlich größer und auch die Blasendichte in den Korngrenzen ist im Mittel etwa einen Faktor 2 höher als beim Martensit [92, 93]. Dies bedeutet, daß sich wesentlich mehr Helium in den Korngrenzen des "316L, c.w." befindet, als in den anderen Stählen. Detaillierte Messungen [96] haben ergeben, daß vor allem am Beginn der Implantationen bzw. des "In-beam"-Kriechversuchs ein verstärkter Heliumfluß in die Korngrenzen erfolgt, d.h. die dichte Versetzungsstruktur in der Matrix wirkt am Anfang nicht als effektive Senke für Helium oder durch verstärkte Versetzungsbewegung aufgrund der Verformung oder der Reorganisation des Versetzungsnetzwerkes wird besonders viel Helium in die Korngrenzen geschwemmt. Ein Vergleich mit der Heliumblasenstruktur von ohne Spannung implantierten Proben, bei denen die Blasendichten und -größen in den Korngrenzen etwas niedriger liegen, lassen eher letzteres für wahrscheinlicher gelten, aber es gibt keine entsprechenden detaillierten Untersuchungen zur Versetzungsstruktur in beiden Fällen.

Mit ähnlichen Argumenten läßt sich auch die etwas gesteigerte Versprödung des kaltbearbeiteten "1.4970,c.w." gegenüber der Standardversion "1.4970,s.c." erklären. Daraus zieht man die Schlußfolgerungen, daß Versetzungsnetzwerke in der Matrix nicht so gute Senken für Helium sind wie Ausscheidungsdispersionen ("1.4970,s.c."), die Versetzungsbewegungen stark behindern, oder sehr viele Grenzflächen ("1.4914"), d.h. kleine Körner.

Zusammenfassend kann man sagen, daß die Tendenz zur Heliumversprödung durch die Materialmikrostruktur auf vielfältige Weise beeinflußt werden kann. Die wichtigsten Bedingungen sind:

i) Reduzierung des Heliumflusses in die Korngrenzen durch eine vor allem bei Beginn der Heliumproduktion effektive Senkenstruktur in der Matrix. Zu späteren Zeiten übernehmen offensichtlich die Matrixheliumblasen selbst diese Aufgabe.

ii) Eine hohe und homogene Blasendichte in der Korngrenze vermindert die Versprödungstendenz deutlich. Die hohe Blasendichte sorgt für eine kleine (mittlere) Blasengröße, also eine geringe Wahrscheinlichkeit zur Überschreitung des kritischen Radius. Eine homogene Größenverteilung ist wichtig, da zur Versprödung nur ein instabiles Wachstum einiger weniger Blasen nötig ist. Eine solche Verteilung kann z.B. durch eine homogene Verteilung von Keimbildungszentren in der Korngrenze erreicht wer-

den. Auch eine Vermeidung von Spannungskonzentrationen, z.B. an den Enden von KG-Ausscheidungen, sollten entweder ganz vermieden werden oder sehr zahlreich und homogen verteilt sein (Spannungskonzentrationen erniedrigen natürlich den kritischen Radius).

5.5.5 Heliumproduktionsratenabhängigkeit

Ein für die Heliumblasen wichtiger Parameter, die Heliumproduktionsrate oder Implantationsrate, P_{He} , ist bisher in diesem Kapitel über mechanische Eigenschaften noch nicht diskutiert worden. Dabei ist P_{He} sowohl bei der Keimbildung (C_B^*) als auch beim (gasgetriebenen) Wachstum der Heliumblasen eine wichtige Größe. Bei Hochtemperaturimplantation und multi-atomarer Keimbildung ist die Blasendichte C_B^* proportional zur Implantationsrate, was für Matrixblasen in Ni auch experimentell gefunden wurde [26, 35] (s. auch Abschnitt 4.1.1). Also erhält man mit sinkender Rate eine gröbere Blasenstruktur, die nach den im letzten Abschnitt aufgestellten Regeln eine Verstärkung der Versprödung nach sich ziehen sollte. Dies ist insofern sehr wichtig, da das Studium der Heliumversprödung vor dem Hintergrund einer Anwendung in zukünftigen (Fusions-) Reaktoren betrieben wird. Die dort zu erwartenden Heliumproduktionsraten in den in unserer Untersuchung verwendeten Stählen liegen um fast 4 Größenordnungen niedriger als die für die bisher beschriebenen Versuche benutzte Implantationsrate von 100 appm He/h oder $3 \cdot 10^{-2}$ appm He/s.

Um diesen Sachverhalt zu überprüfen, wurden spezielle Experimente mit Variation der Heliumimplantationsrate durchgeführt, allerdings nur in Nachimplantationsexperimenten. Proben aus AISI 316 wurden mit verschiedenen Raten, $3 \text{ appm/h} \leq P_{\text{He}} \leq 100 \text{ appm/h}$, mit einer konstanten Heliumkonzentration von 33 appm bei 1023 K ohne angelegte Spannung implantiert und dann bei gleicher Temperatur mit einer Spannung von 90 MPa Kriechversuchen durchgeführt [81, 83]. Die Bruchzeiten t_R und -dehnungen ϵ_R sind in Abhängigkeit der verwendeten Implantationsrate in Abb. 5.13a und b dargestellt []. Die Ergebnisse entsprechen den Erwartungen: Abnehmende Bruchzeiten und -dehnungen mit abnehmender Rate, also Zunahme der Versprödung. Extrapoliert man die erhaltenen Geraden - wie in Abb. 5.13 gezeigt - zu den für einen zukünftigen Fusionsreaktor erwarteten Raten, so erhält man gegenüber der gewöhnlich verwendeten Implantationsrate von 100 appm/h eine Reduzierung von 1 Größenordnung in der Bruchdehnung und noch etwas mehr in der Bruchzeit. Auch entsprechende Untersuchungen der Heliumblasenmikrostruktur bestätigen qualitativ den erwarteten Grund für die zunehmende Versprödung: Zunehmende mittlere Blasengröße, sowohl in Matrix als auch in den Korngrenzen, als auch abnehmende Blasendichte, etwas stärker in den Korngrenzen, mit abnehmender Rate. Dabei wurde für die mit 33 appm He mit einer Rate von 3 appm/h implantierte Probe ein mittlerer Radius der Korngrenzenblasen, die nicht an KG-Ausscheidungen sitzen, von etwa 17 nm gemessen, einer Größe, die in der Abb. 5.4a, die die Konzentrationsabhängigkeit darstellt, einer Konzentration von 500-600 appm He entspricht. Dieser Wert liegt sehr nahe an dem für die

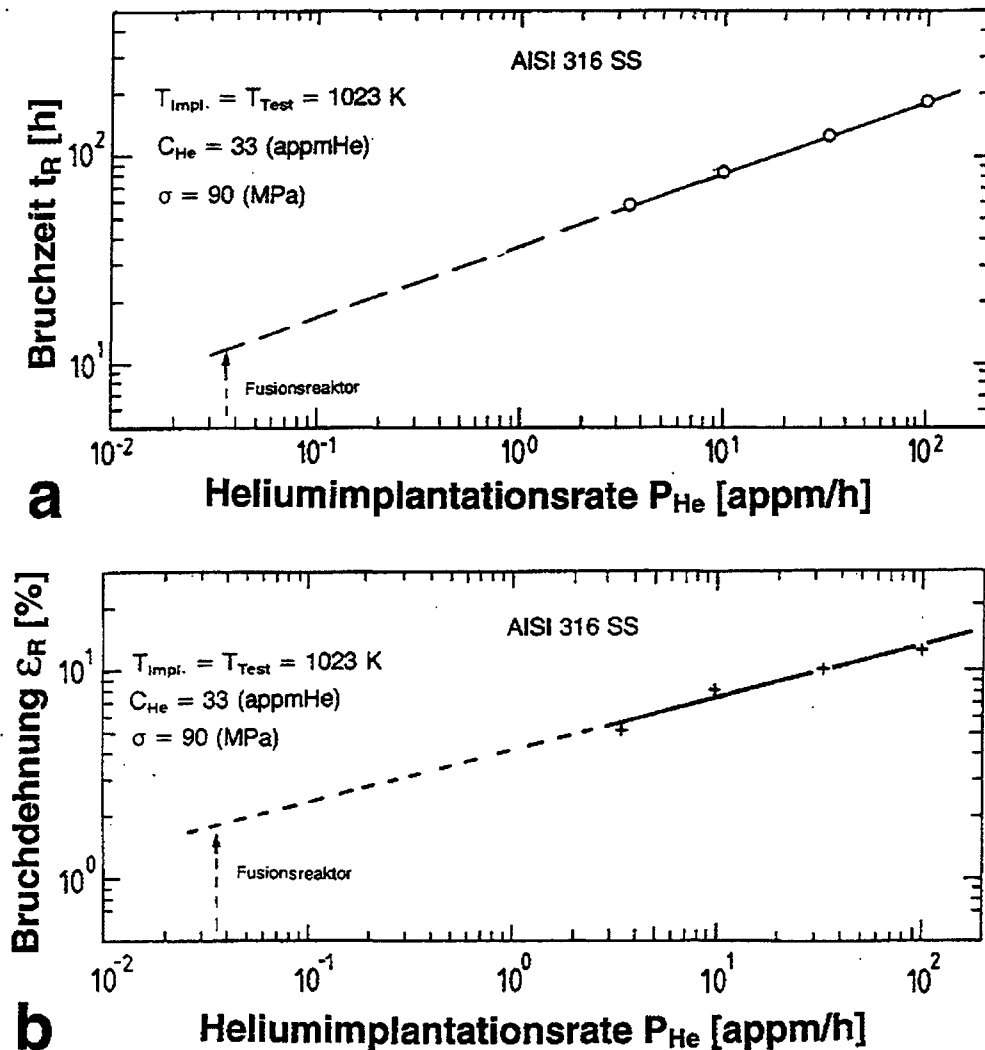


Abb. 5.13: Abhängigkeit der a) Bruchzeit und b) Bruchdehnung in Nachimplantations-Kriechversuchen in AISI 316 SS bei 1023 K von der während der Implantation benutzten Implantationsrate P_{He} . Für alle Proben war die bei 1023 K implantierte Heliumkonzentration sowie die im Kriechversuch angelegte Spannung identisch. (Aus [81,83].)

angelegte Spannung von 90 MPa entsprechenden kritischen Radius, dessen Überschreitung für den drastischen Einbruch der Kriechparameter in Abb. 5.3 verantwortlich gemacht wurde. Eine nur wenig verringerte Implantationsrate als 3 appm/h sollte dann ähnliche Folgen haben, so daß die "lineare" Extrapolation auf die erwartete Rate in einem Fusionsreaktor als obere Grenze anzusehen ist.

Ähnliche Experimente wurden auch für den Stahl 1.4970 s.c. bei 1073 K gemacht [98]. Auch hier ergaben die Mikrostrukturuntersuchungen eine Abnahme der Blasendichten und Zunahme der Radien, sowohl in Matrix als auch in den Korngrenzen, mit abnehmender Implantationsrate. Die Ratenabhängigkeit war jedoch - ebenso wie beim

"316" - deutlich kleiner als die für die Dichten erwartete Proportionalität zu P_{He} . Ein Grund könnte sein, daß in den Stählen - anders als im reinen Nickel (s. Kap. 4) - z.B. Heterogenitäten in der Mikrostruktur wie Ausscheidungen, Versetzungen die Blasendichte bestimmen.

Diese geringere als lineare Abhängigkeit von P_{He} für die Blasendichte C_B hat in dem Temperaturbereich, in dem das gasgetriebene Wachstum bis zum kritischen Radius bruchzeitbestimmend ist, einen interessanten Aspekt für den Vergleich von "In-beam"-Versuchen und Nachimplantationsversuchen. Während letztere bei hohen Raten die Versprödung unter Fusionsbedingungen unterschätzen - wie oben gezeigt wurde - verhält es sich für "In-beam"-Versuche gerade umgekehrt, d.h. die Versuche bei hohen Raten überschätzen die Versprödung bei Fusionsbedingungen, wo längere Standzeiten bei verminderter Produktionsrate zu erwarten sind, was sich leicht zeigen läßt:

$$c_{\text{He}}^{\text{tot}} = P_{\text{He}} \cdot t = \bar{N} C_B \Omega \quad (5.19)$$

Die total implantierte Konzentration ist gleich der Produktionsrate multipliziert mit der Zeit oder - falls alles Helium in Blasen ausgeschieden ist - gleich der Blasendichte multipliziert mit dem Atomvolumen und der mittleren Anzahl der Heliumatome pro Blase, \bar{N} . Als Bruchkriterium gilt eine kritische Größe r^* , die mit einer kritischen Größe \bar{N}^* verknüpft ist, die wiederum nach Gl. 5.4 (ideales Gasgesetz) mit σ verknüpft ist: $\bar{N}^* \propto \frac{1}{\sigma^2}$. Daraus folgt:

$$t_R = t(\bar{N}^*) = \frac{\bar{N}^* \cdot C_B(P_{\text{He}}) \Omega}{P_{\text{He}}} \propto \frac{C_B(P_{\text{He}})}{P_{\text{He}}} \cdot \frac{\Omega}{\sigma^2} \quad (5.20)$$

Falls also $C_B(P_{\text{He}}) \propto P_{\text{He}}^n$ mit $n < 1$ ist, gilt: Je größer P_{He} , desto kürzer t_R ; oder: Bei der kleineren Produktionsrate unter Fusionsbedingungen lebt die Probe länger als bei der hohen Implantationsrate beim "In-beam"-Test!

Wegen dieser starken, aber auch von der Versuchsart abhängigen Rateneffekte sind Vergleiche zwischen Simulationen durch Reaktorbestrahlung und Heliumimplantation an Beschleunigern nur dann sinnvoll, wenn alle experimentellen Parameter bekannt sind. Neben diesen Rateneffekten mit gleichem (Versagens-) Mechanismus kann sich durch stark unterschiedliche Heliumproduktionsraten P_{He} auch der Versagensmechanismus selbst ändern, wie von Trinkaus [17] in einer in Abb. 5.14 gezeigten Mechanismuskarte gezeigt hat. Diese Karte ist der erstmals von Ashby [16] eingeführten Karte für Verformungsmechanismen nachempfunden. Abb. 5.14 zeigt in der Spannungs-Produktionsratenebene die verschiedenen Bereiche, in denen der angezeigte Versagensmechanismus und die entsprechende Zeitdauer die Bruchzeit t_R dominiert für den Stahl "316" bei 750°C mit einer Korngröße von 30 μm , weil für diesen Stahl zu dieser Zeit die detailliertesten Informationen vorlagen. Das gasgetriebene Wachstum ist nur in einem relativ engen Bereich bei hohen Produktionsraten und hohen Spannungen dominant, wie leicht an dem kritischen Produkt ($N\sigma^2$) zu erkennen ist. Oberhalb einer gewissen Grenzspannung ist die Verformungsrate so hoch, daß das diffusionsabhängige Wachstum der Heliumblasen nicht mehr folgen kann und deswegen der Versagensmechanismus

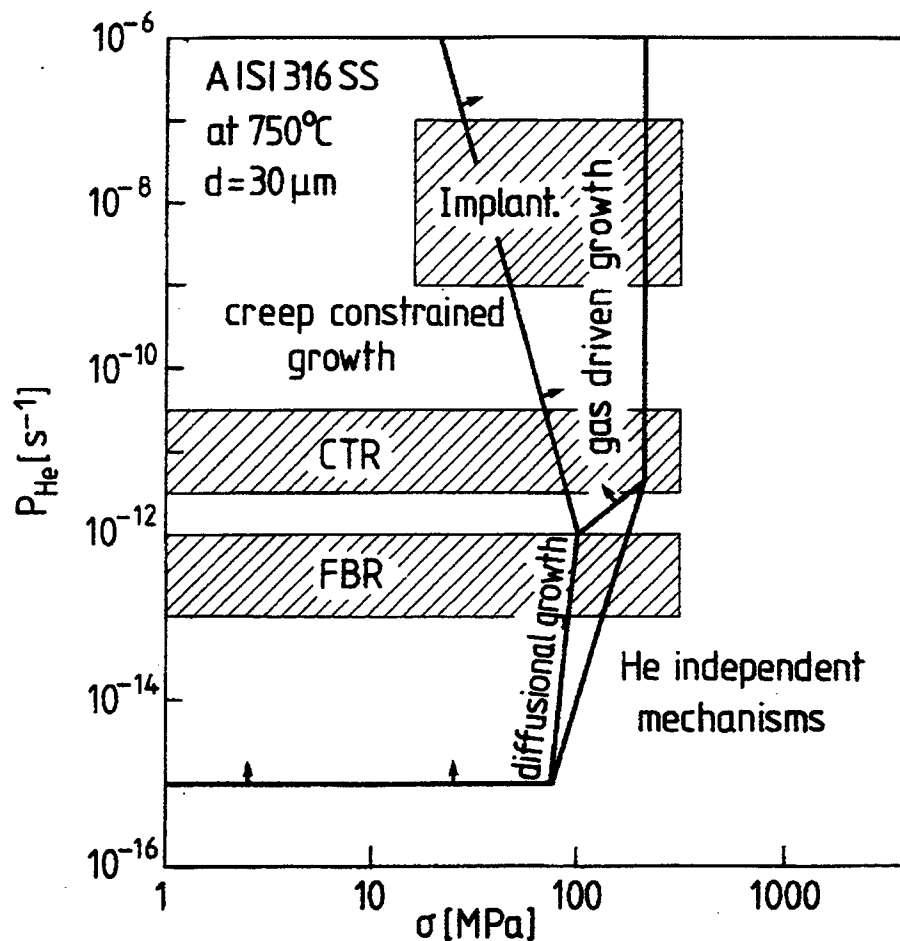


Abb. 5.14: Übersicht über die bruchzeitbestimmenden Mechanismen für "In-Beam"-Kriechversuche in der Heliumproduktionsraten-Spannungsebene für den Edelstahl AISI 316 SS bei 1023 K. Die eingezeichneten Pfeile entsprechen der Verschiebungsrichtung der Grenzlinien bei Temperaturerhöhung. (CTR = Fusionsreaktor; FBR = Schneller Brutreaktor = Spaltreaktor). (Aus [17].)

unabhängig von den Heliumeigenschaften wird. Bei kleinen Spannungen ist für alle P_{He} das durch die (örtlich inhomogene) Kriechrate bestimmte (behinderte) instabile Wachstum dominierend. Ein kleiner Zwickel bei niedrigen Raten und hohen Spannungen wird durch das diffusionskontrollierte instabile Wachstum (s. Gl. 5.13) bestimmt. Aus dieser Mechanismenkarte ist klar zu ersehen, daß die Simulationen für einen Fusionsreaktor (CTR = controlled thermonuclear reactor) durch "In-pile"-Spaltreaktorbestrahlungen (FBR = fast breeder reactor) und durch "In-beam"-Experimente in verschiedenen Mechanismenbereichen ablaufen und ein Vergleich schwierig ist.

Kapitel 6

Zusammenfassung

In dieser Arbeit ist die zur Zeit gültige Vorstellung der Mechanismen der Helium-hochtemperaturversprödung (HHTV) dargelegt worden. Dazu wurden sowohl theoretische Modelle als auch experimentelle Ergebnisse für zwei Themenkreise ausführlich vorgestellt und verglichen:

- i) Heliumblasen als mikroskopische Ursache der HHTV.
- ii) Der Einfluß der HHTV auf die (makroskopischen) mechanischen Eigenschaften.

Für die Keimbildung und die Vergrößerung bzw. das Wachstum der Heliumblasen sind folgende Ergebnisse besonders wichtig:

- a) Bei Heliumproduktion unterhalb etwa $0.3 T_M$ (T_M =Schmelztemperatur des Werkstoffs), bei der die Leerstellen unbeweglich sind, bildet sich eine sehr hohe Dichte sehr kleiner, unbeweglicher Helium-Leerstellen-Agglomerate, wobei die Leerstellen eine Folge der Heliumeinbringung sind und Helium an diese Leerstellen stark gebunden ist. Bei Strahlenschädigung kann es durch die Bildung von Frenkeldefekten (Rekombination) oder direkter Verlagerung von Helium zu einer erzwungenen Diffusion des Heliums kommen.

Bei Erwärmung auf höhere Temperaturen vergrößern die Helium-Leerstellen-Cluster (im wesentlichen ohne Keimbildung) zu Heliumblasen mit einem definierten Radius r_B (ab etwa 0.5 nm) und einem inneren Gasdruck p_{He} . Als Vergrößerungsmechanismen wurden zum einen Wanderung von Heliumblasen als Ganzes und Vereinigung (MC) und zum anderen Ostwald-Reifung (OR) identifiziert. MC ist dominant bei kleinen Auslagerungszeiten und/oder hohen Heliumkonzentrationen (d.h. hohe Blasendichte, große Beweglichkeit kleiner Blasen), OR ist dominant bei großen Zeiten und/oder niedrigen Konzentrationen. MC wird bestimmt durch die effektive Blasendiffusionskonstante, OR durch die Dissoziationsenergie des Heliums (aus einer Blase). Bei Leerstellenmangel (z.B. weit von Leerstellenquellen in reinen Materialien mit großen Körnern) entstehen bei MC Überdruckblasen (einige GPa), wodurch die Vergrößerung - vor allem OR - stark verlangsamt wird und räumlich inhomogen abläuft.

- b) Bei Heliumproduktion oberhalb $0.3 T_M$ findet die Keimbildung nach einer Inkubationsphase während des Experiments statt. Die Keimbildungsdichte C_B^* ist wesentlich kleiner als bei tiefen Temperaturen und bleibt nach Abklingen des Keimbildungspeaks nahezu konstant, so daß dann ein durch die Heliumgasnachlieferung getriebenes Wachstum beobachtet wird. Auch hier findet man zwei Bereiche: i) Bei relativ niedrigen Temperaturen ist die di-atomare Keimbildung bestimmend. Der Keimbildungspeak ist breiter und während der Wachstumsphase kann es noch Nach-Nukleation geben. Die di-atomare Keimbildung ist diffusionsbestimmt, wobei im hier vorgestellten Beispiel Nickel der (durch die bei der Bestrahlung entstehenden Frenkeldefekte erzwungene) Rekombinationsmechanismus zugrunde liegt. ii) Bei hohen Temperaturen ist multi-atomare Keimbildung vorherrschend. Der Keimbildungspeak ist kurz, die Blasenkeimdicke nimmt stark mit steigender Temperatur ab entsprechend der hohen Dissoziationsenergie des Heliums als effektiver Aktivierungsenergie.
- c) Während die Nukleation in der Werkstoffmatrix nach den oben beschriebenen Regeln abläuft, verkompliziert sich die Beschreibung für die im Hinblick auf die HHTV interessanteren Korngrenzen und Grenzflächen, da die Heliumproduktion durch den zeitabhängigen, von der Senkenstruktur der Matrix abhängigen Fluß von Heliumatomen in diese tiefen Senken beschrieben werden muß. Aus der Tatsache, daß die KG-Blasendichte bzw.-größe sehr ähnliche Abhängigkeiten von Temperatur, Heliumproduktionsrate und Heliumkonzentration wie die in der Matrix haben, können ähnliche Keimbildungs- und Wachstumsmechanismen für die Grenzflächen angenommen werden. In technischen Werkstoffen, z.B. Edeltählen, ist die Keimbildung in den Grenzflächen oft durch Ausscheidungen in diesen Grenzflächen bestimmt. Aus diesen Gründen und wegen der experimentellen Unsicherheit von wichtigen Daten wie Korngrenzendiffusionskonstanten (von Helium und Leerstellen) und Grenzflächenenergien ist die Identifizierung bestimmter Mechanismen viel schwieriger als in der Matrix.

Die mechanischen Eigenschaften nahezu aller getesteter Materialien werden bei hohen Temperaturen und nicht zu hohen Dehnungsraten, d.h. Kriechen (statisch) bzw. Niederfrequenzermüdung (dynamisch), durch das in den Werkstoff eingebrachte Helium dramatisch verschlechtert. Diese Versprödung kann in besonderen Fällen eine Reduzierung der Standzeit und/oder der Dehnung bis zum Bruch um mehrere Größenordnungen betragen. Aufgrund von Korrelationen der Ergebnisse der mechanischen Tests und der sehr detaillierten Mikrostrukturuntersuchungen (REM, TEM) sowie dem Vergleich mit theoretischen Modellen lassen folgende "Regeln" für die Mechanismen der HHTV aufstellen:

- a) Ausgelöst wird die Versprödung durch das instabile Wachstum von Korngrenzenporen durch Leerstellenkondensation, Vereinigung dieser Poren zu Mikrorissen und Rißwachstum, was dann zu dem charakteristischen interkristallinen Bruch

führt. Die Korngrenzenporen entstehen aus den Korngrenzenheliumblasen beim Überschreiten eines (minimalen) kritischen Radius r^* (bzw. einer kritischen Frequenz bei Lastwechselversuchen). Der kritische Radius ist bestimmt durch die Leerstellenübersättigung, ausgedrückt z.B. durch eine auf die Korngrenze wirkende Normalspannung, die Anzahl der Heliumatome in der Blase, die mit der Größe und dem Gasdruck verknüpft ist, und die spezifischen freien Grenzflächenenergien. Daraus kann zur Erhöhung der Versprödungsresistenz die folgende einfache Regel abgeleitet werden: Je kleiner die Korngrenzenblasen sind im Vergleich mit dem kritischen Radius desto weniger wahrscheinlich ist die Versprödung. Dies kann man auf sehr verschiedene Weise erreichen:

- i) Eine hohe homogene Blasendichte in den Korngrenzen. Dies kann durch eine hohe Anfangsproduktionsrate ($\dot{C}_B \propto J_{He} \propto P_{He}$) erreicht werden oder durch eine große, möglichst homogen verteilte Anzahl von leichten Keimbildungsplätzen wie Ausscheidungen, Grenzflächen oder Grenzflächenversetzungen.
 - ii) Ein geringer Heliumzufluß aus der Matrix pro Korngrenzenfläche oder pro Blase. Damit wird das gasgetriebene Wachstum verlangsamt. Dies steht in gewissem Widerspruch zu der oben erwähnten hohen Anfangsproduktionsrate, ist also schwierig zu verwirklichen, obwohl die Matrixblasen als tiefe Senken für Helium diese Aufgabe übernehmen können. Es ist also wünschenswert, eine schnelle Keimbildung mit hoher Blasendichte in der Matrix zu haben. Weiter sollte das Verhältnis Korngrenzenfläche zu Heliumproduktionsvolumen (aus dem der Fluß J_{He} kommt) möglichst groß sein, was sich durch kleine Körner oder durch gute Abschirmung der Korngrenzen erreichen läßt.
 - iii) Die Vergrößerung der Korngrenzenblasen, vor allem durch MC, sollte möglichst stark verlangsamt werden. Also sind kleine Korngrenzendiffusionskonstanten sehr hilfreich.
 - iv) Spannungskonzentrationen sollten vermieden werden, da sie den kritischen Radius herabsetzen. Solche Spannungskonzentrationen können z.B. an den Spitzen von KG-Ausscheidungen bevorzugt auftreten. Daraus ergibt sich wieder die Forderung nach möglichst kleinen, homogen verteilten KG-Ausscheidungen.
 - v) Diese Regel bezieht sich im Gegensatz zu den vorhergehenden auf die Phase des instabilen Porenwachstums nach Überschreiten des kritischen Radius: Die Versprödung wird reduziert durch die Behinderung der energetisch günstigen Leerstellenkondensation, also durch kinetische Effekte, z.B. kleine KG-Diffusionskonstanten, schlechte Leerstellenverfügbarkeit. Dazu gehört auch z.B. der durch eine inhomogene Verformung bewirkte Aufbau von Gegenspannungen, die das spannungsgetriebene Porenwachstum reduzieren bzw. behindern.
- b) Einige von außen vorgegebene Parameter können ebenfalls das Versprödungsverhalten stark beeinflussen. Dazu gehören:

- i) Die angelegte Spannung, die sowohl den kritischen Radius bestimmt als auch beim instabilen Wachstum die treibende Kraft ist.
- ii) Die Temperatur, die alle thermisch aktivierten Prozesse bestimmt und dadurch deren relative Bedeutung, z.B. verschiedener Lebensabschnitte der Blase und damit die wirkenden Mechanismen, ändern kann.
- iii) Die Materialmikrostruktur, die sehr starken Einfluß auf praktisch alle Regeln hat, die unter a) aufgestellt wurden.
- iv) Die Heliumproduktionsrate, die in alle Keimbildungs- und Wachstumsgesetze der Heliumblasen eingeht und so stark die Heliumblasenmikrostruktur bestimmt. Außerdem spielt sie für Zeitraffersimulationen die entscheidende Rolle, wobei bei der Übertragung auf die tatsächlichen Zeitskalen für viele der beschriebenen Effekte größte Vorsicht geboten ist, z.B. von der Implantation auf die bei einem Fusionsreaktor erwarteten Bedingungen.
- v) Ebenso Vorsicht ist geboten beim Vergleich von experimentellen Daten aus verschiedenen Versuchsführungen, z.B. "In-Beam"- oder Nachbestrahlungstests. Bei letzterem kommt es dann noch sehr entscheidend auf die Temperatur an, bei der das Helium eingebracht wurde.

Diese Zusammenfassung soll mit einem kurzen ausblickenden Abschnitt über die zukünftigen Forschungsrichtungen in bezug auf HHTV abschließen. Ein wichtiges Arbeitsgebiet, was in dieser Arbeit, die ja hauptsächlich den Mechanismen gewidmet war, bisher nicht erwähnt wurde, ist der Einfluß von HHTV auf Schweißnähte. Neben der Kenntnis der mechanischen Kenndaten des Strukturmaterials selbst sind auch die der Verbindungsschweißnähte enorm wichtig, weil zum ersten ein technisch so komplexer Bau wie ein Reaktor nicht ohne Schweißnähte gebaut werden kann und weil zum zweiten Schweißnähte oft eine vollkommen andere Mikrostruktur haben als ihr Ausgangsmaterial, also praktisch ein eigener Werkstoff sind. Auch bei derartigen Untersuchungen kann die Simulationstechnik des Implantierens wertvolle Hinweise geben: Es werden zwar keine vor Genehmigungsbehörden belastbare Daten erzeugt, aber man kann eine Übersicht über die Versprödungstendenz gewinnen und eine gewisse Vorauswahl treffen. Einige solche Experimente sind schon gemacht worden [65, 100, 101, 102, 103].

Ein weiterer Aspekt sind die u.a. gerade wegen der oft katastrophalen Versprödung bei hohen Temperaturen immer weiter sinkenden Einsatztemperaturen der Werkstoffe bei Entwürfen und Planungen für zukünftige Fusionsreaktoren. Die dort angesetzten Temperaturen zwischen 450 und 650 K liegen für die hier behandelten Edeltähle außerhalb des Temperaturbereichs, bei dem HHTV noch von großer Bedeutung ist. Allerdings sind wegen der Gefahr von kurzzeitiger Temperaturexkursionen (und wegen bestimmter Sicherheitsbedingungen) auch Informationen über die Kenndaten bei etwas höheren Temperaturen wichtig. Gerade solche Situationen, bei denen ein Werkstoff über lange Zeit bei niedriger Temperatur unter Heliumproduktion verweilt und dann kurzzeitig bei höheren Temperaturen unter Spannung beobachtet wird, können gut mit

kurzen Nachimplantationsexperimenten (kurzer Kriechtest oder langsamer Zugversuch) simuliert werden.

Der letzte Punkt führt etwas von den Metallen weg zu anderen Materialklassen wie Verbundmaterialien und keramikartigen Materialien, die wegen bestimmter Eigenschaften (hohe Schmelztemperatur, hohe Thermoschockfestigkeit) als Schutzschilder der metallischen Wand dem Fusionsplasma zugewandt sind. Bei diesen Materialien mit niedriger Ordnungszahl ist die Heliumproduktionsrate oft mehr als eine Größenordnung höher als in den Edelstählen. Dort treten dann etwas anders gelagerte Probleme auf, nämlich ein durch Gasblasen getriebenes Schwellen (das ist eine Volumenzunahme), das oft Prozent oder mehr beträgt und somit starke innere und äußere (wegen der schlechten Maßhaltigkeit) Spannungen erzeugt. Auch dieses Arbeitsgebiet läßt sich aufgrund der hohen Heliumproduktionsraten erfolgversprechend mit der Implantationstechnik bearbeiten.

Literaturverzeichnis

- [1] E.R. Gilbert and N.E. Harding, Irradiation Effects in Structural Alloys for Thermal and Fast Reactors, ASTM STP 457 (1969), S. 17
- [2] D.R. Harries, J. Nucl. Mat. 82 (1979) 2
- [3] R.E. Gold, E.E. Bloom, F.W. Clinard Jr., D.L. Smith, R.D. Stevenson and W.G. Wolfer, Nuclear Technology/Fusion 1 (1981) 169
- [4] W.F. Sommer and L.L. Daemen (eds.), Proc. Int. Workshop on Materials for Spallation Neutron Sources, Los Alamos 1995, wird veröffentlicht als LA-xxx-C.
- [5] H. Schroeder, Radiat. Effects 78 (1983) 297
- [6] H. Ullmaier in: Landolt-Börnstein, Neue Serie, Volume III/25: Atomic Defects in Metals: Springer Verlag, Berlin (1991), S. 380 und dort angegebene Zitate
- [7] L.K. Mansur and M.L. Grossbeck, J. Nucl. Mater. 155-157 (1988) 130
- [8] L.R. Greenwood, F.A. Garner and B.M. Oliver, J. Nucl. Mater. 191-194 (1992) 1051
- [9] B. van der Schaaf, M.I. de Vries, and J.D. Elen, in: Proc. Int. Conf. on Radiation Effects in Breeder Reactor Structural Materials, Scottsdale (USA), (M.L. Bleiberg and J.W. Bennett, eds.), The Metallurgical Society of AIME, New York, 1977, S. 307
- [10] B.A. Thiele, H. Schroeder, W. Kesternich and F. Schubert, in: Effects of Radiation on Materials, 14th Symposium, Vol. I, ASTM STP 1046 (1989), S. 271
- [11] T.M. Williams and K. Gott, J. Nucl. Mater. 95 (1980) 265
- [12] S.L. Robinson, N.R. Moody, J. Nucl. Mater. 140 (1986) 245
- [13] R. Vaßen, Diplomarbeit RWTH Aachen 1986
- [14] J. Auer and A.A. Sagues, in: Radiation Effects and Tritium Technology for Fusion Reactors, Gattingburg (USA) 1975, USERDA-CONF, Vol. II, S. 64

- [15] P. Jung, A.A. Sagues, H. Schroeder, H.J. Auer, and T.C. Reiley, J. Nucl. Mater. 74 (1978) 348
- [16] M.F. Ashby, Acta Metall. 20 (1972) 887
- [17] H. Trinkaus, J. Nucl. Mater. 133/134 (1985) 105
- [18] D. Kaletta, J. Nucl. Materials 133/134 (1985) 878
- [19] R.B. McLellan, Solution Thermodynamics, in: Treatise on Materials Science and Technology, Vol. 5, Academic Press, New York (1974), S. 2-41
- [20] H. Trinkaus, Rad. Effects 78 (1983) 189
- [21] R.L. Mills, D.H. Liebenberg, J.C. Bronson, Phys. Rev. B 21 (1980) 5137
- [22] N.M. Ghoniem, S. Sharafat, J.M. Williams and L.K. Mansur, J. Nucl. Mater. 117 (1983) 96
- [23] H. Trinkaus, J. Nucl. Mater. 118 (1983) 39
- [24] L.K. Mansur, E.H. Lee, P.J. Masiasz, and A.P. Rowcliffe, J. Nucl. Mater. 141-143 (1986) 633
- [25] A.J.E. Foreman and B.N. Singh, J. Nucl. Mater. 141-143 (1986) 672
- [26] V. Zell, Doktorarbeit RWTH Aachen 1994; Berichte des Forschungszentrums Jülich JÜL-2873
- [27] B.N. Singh and H. Trinkaus, in: Fundamental Aspects of Inert Gases in Solids (S.E. Donnelly and J.H. Evans, eds.) Plenum Press, New York (1991), S. 385
- [28] B.N. Singh and H. Trinkaus, J. Nucl. Mater. 186 (1992) 153
- [29] W.D. Wilson, M.I. Baskes, and C.L. Bisson, Phys. Rev. B 13 (1976) 2480
- [30] W.D. Wilson, C.L. Bisson, and M.I. Baskes, Phys. Rev. B 24 (1981) 5616
- [31] W.D. Wilson, Rad. Effects 78 (1983) 11
- [32] W. Jäger, R. Lässer, T. Schober, and G.J. Thomas, Rad. Effects 78 (1983) 165
- [33] T. Schober, H. Trinkaus, W. Jäger, and G.J. Thomas, J. Nucl. Mater. 122/123 (1984) 571
- [34] H. Trinkaus, Rad. Effects 101 (1986) 91
- [35] V. Zell, H. Schroeder, H. Trinkaus, J. Nucl. Mater. 212-215 (1994) 358
- [36] P.F.P. Fichtner and H. Schroeder, unveröffentliche Resultate

- [37] V.N. Chernikov, H. Trinkaus, P. Jung, and H. Ullmaier, *J. Nucl. Mater.* 170 (1990) 31
- [38] V. Philipp, K. Sonnenberg and J.M. Williams, *J. Nucl. Mater.* 107 (1982) 271
- [39] Qiang-li, W. Kesternich, H. Schroeder, D. Schwahn, and H. Ullmaier, *Acta Metall. Mat.* 38 (1990) 2383
- [40] F. Paschoud, M. Victoria, and R. Gotthardt, Ref. [27], S. 321
- [41] G.W. Greenwood, *Acta Metall.* 4 (1956) 243
- [42] I.M. Lifshitz and V.V. Slyozov, *J. Phys. Chem. Solids* 19 (1961) 35
- [43] C. Wagner, *Zeitschrift für Elektrochemie* 65 (1961) 581
- [44] A.J. Markworth, *Metall. Transact.* 4 81973) 2651
- [45] H. Trinkaus, *Scripta Metall.* 23 81989) 1773
- [46] P.F.P. Fichtner, H. Schroeder, and H. Trinkaus, [27], S. 299
- [47] P.F.P. Fichtner, H. Schroeder, and H. Trinkaus, *Acta Metall. Mater.* 39 (1991) 1845
- [48] E.E. Gruber, *J. Appl. Phys.* 38 (1966) 243
- [49] F.A. Nichols, *J. Nucl. Mater.* 30 (1969) 143
- [50] S.K. Tyler and P.J. Goodhew, *J. Nucl. Mater.* 74 (1978) 27
- [51] D.R. Olander, *J. Nucl. Mater.* 92 (1980) 163
- [52] V. Zell, H. Trinkaus, and H. Schroeder, *J. Nucl. Mater.* 212-215 (1994) 320
- [53] H. Schroeder, P.F.P. Fichtner, and H. Trinkaus, [27], S. 289
- [54] H. Schroeder and P.F.P. Fichtner, *J. Nucl. Mater.* 179-181 (1991) 1007
- [55] J. Rothaut, H. Schroeder, and H. Ullmaier, *Phil. Mag. A* 47 (1983) 781
- [56] F. Carsughi, W. Kesternich, D. Schwahn, H. Ullmaier, and H. Schroeder, *J. Nucl. Mater.* 191-194 (1992) 1284
- [57] F. Carsughi, H. Ullmaier, H. Trinkaus, W. Kesternich, and V. Zell, *J. Nucl. Mater.* 212-215 (1994) 336
- [58] D. Schwahn, W. Kesternich, S. Spooner, H. Schroeder, H. Ullmaier, and J. Schelten, in: *Atomic Transport and Defects in Metals by Neutron Scattering* (C. Janot, W. Petry, D. Richter and T. Springer, eds.) Springer Verlag (1985), S. 197

- [59] W. Kesternich, D. Schwahn and H. Ullmaier, Scripta Metall. 18 (1984) 1011
- [60] B. Viswanathan and G. Amarendra, Ref. [27], 209
- [61] W. Jäger, R. Manzke, H. Trinkaus, R. Zeller, J. Fink, and G. Crecelius, Rad. Effects 78 (1983) 315
- [62] H.-G. Haubold and J.S. Liu, J. Nucl. Mater. 111/112 (1982) 709
- [63] H. Schroeder and H.-G. Haubold, Mat. Sci. For. 97-99 (1992) 367
- [64] H. Schroeder and Y. Dai, J. Nucl. Mater. 191-194 (1992) 781
- [65] Y. Dai and H. Schroeder, Fusion Eng. and Design 30 (1995) 261
- [66] H. Trinkaus and H. Ullmaier, Phil. Mag. A 39 (1979) 563
- [67] R. Raj and M.F. Ashby, Acta Metall. 23 (1975) 653
- [68] D. Hull and D.E. Rimmer, Phil. Mag. 4 (1959) 673
- [69] H. Trinkaus, Scripta Metall. 15 (1981) 825
- [70] H. Trinkaus and H. Ullmaier, J. Nucl. Mater. 155-157 (1988) 148
- [71] M.V. Speight and W. Beeré, Metal Science 9 (1975) 190
- [72] H. Trinkaus, Berichte der Bunsenges. Physik. Chemie 82 (1978) 249
- [73] J.W. Hancock, Metal Science 10 (1976) 319
- [74] W. Beeré, and M.V. Speight, Metal Science 12 (1978) 172
- [75] B.F. Dyson, Can. Met. Quart. 18 (1979) 31
- [76] W. Beeré, Acta Metall. 28 (1980) 143
- [77] W. Beeré, Res. Mechanica 2 (1981) 189
- [78] F.C. Monkman and N.J. Grant, Proc. Amer. Soc. for Testing and Materials (ASTM) 56 (1956) 593
- [79] A.D. Brailsford and R. Bullough, J. Nucl. Mater. 44 (1972) 121
- [80] H. Schroeder and P. Batfalsky, J. Nucl. Mater. 103/104 (1981) 839
- [81] P. Batfalsky, Doktorarbeit RWTH Aachen; Berichte der Kernforschungsanlage Jülich, JÜL-1923 (1984)
- [82] H. Schroeder and P. Batfalsky, J. Nucl. Mater. 117 (1983) 287

- [83] P. Batfalsky, and H. Schroeder, J. Nucl. Mater. 122/123 (1984) 1475
- [84] H. Schroeder and Y. Dai, erscheint in J. Nucl. Mater.
- [85] I.S. Batra, H. Ullmaier, and K. Sonnenberg, J. Nucl. Mater. 116 (1983) 136
- [86] K. Furuya, N. Yamamoto, H. Shiraishi, A. Leeser, K.-H. Robrock, and H. Ullmaier, J. Nucl. Mater. 141-143 (1986) 482
- [87] Proceedings der regelmäßigen Int. Symposia "Effects of Radiation on Materials" ASTM STP, Philadelphia (USA)
- [88] Proceedings der regelmäßigen "International Conference on Fusion Reactor Materials", ICFRM 1-7, veröffentlicht in J. Nucl. Mater.
- [89] W. Kesternich, Phil. Mag. A 52 (1985) 533
- [90] W. Kesternich and D. Meertens, Acta Metall. 34 (1986) 1071
- [91] Stahlschlüssel, Verlag Stahlschlüssel Wegst GmbH, Marbach, 17. Auflage, 1995
- [92] U. Stamm, Doktorarbeit RWTH Aachen; Berichte der Kernforschungsanlage Jülich, JÜL-2225 (1988)
- [93] H. Schroeder and U. Stamm, in: 14th Int. Symp. on Effects of Radiation on Materials (N.H. Packan, R.E. Stoller and A.S. Kumar, eds.) Vol. I, ASTM STP 1046 (1989), S. 223
- [94] H. Schroeder and H. Ullmaier, J. Nucl. Mater. 179-181 (1991) 118
- [95] H. Schroeder, J. Nucl. Mater. 155-157 (1988) 1032
- [96] H. Schroeder and Y. Yamamoto, J. Nucl. Mater. 179-181 (1991) 453
- [97] U. Stamm and H. Schroeder, J. Nucl. Mater. 155-157 (1988) 1059
- [98] H. Schroeder, Mat. Scie. For. 97-99 (1992) 473
- [99] A. Leeser and H. Ullmaier, J. Nucl. Mater. 155-157 (1988) 968
- [100] M. Paulus, H. Schroeder, and J. Deutz, J. Nucl. Mater. 191-194 (1992) 798
- [101] Y. Dai and H. Schroeder, J. Nucl. Mater. 191-194 (1992) 754
- [102] H. Schroeder and W.P. Liu, J. Nucl. Mater. 191-194 (1992) 776
- [103] M. Paulus, Doktorarbeit RWTH Aachen, Berichte des Forschungszentrums Jülich, JÜL-2707

Danksagung

Für ihr stetes und förderndes Interesse an dieser Arbeit möchte ich den Herren Universitätsprofessoren Dr. G. Gottstein und Dr. W. Schilling danken.

Mein besonderer Dank gilt allen Mitgliedern meiner ehemaligen Arbeitsgruppe „Mechanische Eigenschaften unter hoher Strahlenbelastung“, vor allem jedoch ihrem Leiter, Herrn Prof. Dr. H. Ullmaier, auch für seine kritische Durchsicht des Manuskripts der Habilitationsschrift, und „meinen“ ehemaligen Doktoranden.

Für die sehr fruchtbare, wechselseitige Zusammenarbeit möchte ich mich bedanken bei Herrn Dr. Helmut Trinkaus vom Institut für Theoretische Physik III des IFF.

Frau M. Garcia, Herr Dr. U. Burges und Herr R. Speen haben dieser Arbeit durch ihre tatkräftige Hilfe und in unermüdlichem Einsatz ihre äußere Form gegeben. Dafür gilt ihnen mein besonders herzlicher Dank.

Sehr herzlich danken möchte ich auch meiner lieben Frau und meinen Kindern für ihre zusätzliche Motivation für diese Arbeit und ihr Verständnis für die viele Zeit, die für meine Arbeit aufgebracht werden mußte.

Bedanken möchte ich mich auch bei allen, die auf die eine oder andere Weise zu dieser Arbeit beigetragen haben, aber nicht gesondert erwähnt werden.

Forschungszentrum Jülich



Jül-3453
November 1997
ISSN 0944-2952